JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 80.

LEIPZIG, 1909.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt
des achtzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(5. Juli 1909.)

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

91. Ernst Mohr: V. Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion (bearbeitet in Gemeinschaft mit Fr. Köhler und H. Ulrich) 1

Max Guthzeit und Hermann Eyssen: Zur Konstitution der Imidprodukte aus Äthoxylcumalindicarbonsäureester mit Ammoniak und Alkylaminen 34

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.

L. Vanino u. E. Zumbusch: Über die Bologneser Leuchtsteine 69

Mitteilung aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

B. Rassow und R. Bauer: Synthesen von asymm. Dialkyläpfelsäureestern und Dialkyloxalessigestern . . . 87

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

III. O. Fischer und H. Wolter: Über Cyanbenzylamine 102

Drittes Heft.

(17. Juli 1909.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

92. P. Jannasch und W. Jilke: Über die quantitative Verflüchtigung und Trennung der Phosphorsäure von den Metallphosphaten der Ammonsulfidgruppe . . 113

Seite

93. P. Jannasch und Henry F. Harwood: Über die quantitative Verflüchtigung der Vanadinsäure aus ihren Verbindungen durch Glühen in einem Tetrachlorkohlenstoffstrome. (Vorläufige Mitteilung) . 127

94. P. Jannasch und Henry F. Harwood: Über die Verflüchtigung beim Erhitzen derselben in einem Tetrachlorkohlenstoff-Methylalkoholstrome. (Vorläufige Mitteilung) 134

Heinrich Goldschmidt und Moritz Eckardt: Über die Reduktion von Oxyazoverbindungen. Mitgeteilt von H. Goldschmidt 135

K. A. Hofmann: Berlinerblau und Turnbullsblau, Erwiderung an die Herren Erich Müller und Theophil Stanisch 150

Viertes Heft.

(2. August 1909.)

Erich Müller und Theophil Stanisch: Berlinerblau und Turnbullsblau II 153

Erich Müller und W. Treadwell: Über Ferroferrocyanide 170

C. Willgerodt: Darstellung von Säuren und Säureamiden durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische Ketone 183

C. Willgerodt und Franz Hubert Merk: Darstellung von Säuren und Säureamiden aus Phenylalkylketonen durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium 192

Fünftes und sechstes Heft.

(28. August 1909.)

Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.

H. Th. Bucherer und A. Uhlmann: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 7. Mitteilung. Über die Anwendung der Sulfitreaktion auf einige Ana(1,5)-Derivate des Naphtalins 201

F. Krafft: Das Sieden als Überwindung der Schwere und die Vakuumdestillation 242

Seite

Mitteilung aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

B. Rassow und R. Bauer: Über die Herstellung der α-Halogenfettsäureester 261

Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.

Theodor Posner: Über die Konstitution der Thiophenochinone. Erwiderung an Herrn Arthur Michael 270

Alfred Benrath: Über die Reduktion von Eisenchlorid im Quecksilberlicht 283

Max H. Isler: Über in der Seitenkette halogensubstituierte Methylanthrachinone 287

Siebentes Heft.

(22. September 1909.)

A. Heiduschka u. O. Rothacker: Über die Kondensation von Diazobenzolimiden mit Pyrazolonen 289

W. Staedel: Die Chlorierung des Äthylchlorids 303

J. D'Ans und J. Kautzsch: Die Chlorierung des Äthylchlorids 305

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

95. Ernst Mohr: Über das aus Natrium und Brombenzol entstehende dunkelblaue Bromnatrium und über die Fittigsche Reaktion 315

Gustav Heller: Über die Konstitution des Anthranils. (Sechste experimentelle Abhandlung) 320

Leo F. Iljin: Über die Einwirkung von Zinkstaub auf Tannin 332

Achtes Heft.

(5. Oktober 1909.)

C. Paal und Wilhelm Hartmann: Knallgaskatalyse mit kolloidalem Palladium 337

J. Habermann und H. Brezina: Beiträge zur Darstellung und Kenntnis des Essigäthers. (Erste Mitteilung) . . 349

Fritz Buchner: Über die Triimide der m- und p-Azo- und Azoxybenzole 355

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

96. Hartwig Franzen und G. Greve: Über die quantitative Bestimmung der Ameisensäure 368

C. Thomae: Neuerung an der Küvette des Ultramikroskops 390

Neuntes und zehntes Heft.

(29. Oktober 1909.)

Seite

Max Guthzeit, Arno Weiss und Walter Schaefer: Über Cyklobutanderivate, als Polymerisationsprodukte des Dicarboxylglutaconsäureesters 393

Christian Johannes Hansen: Einige Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn C. von Rechenberg: Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck 449

J. Kondakow: Zur Geschichte der Terpene 455

F. Krafft: Das Sieden als Überwindung der Schwere und die Siedepunktsbestimmung unter gewöhnlichem Druck . . 469

Elftes Heft.

(11. November 1909.)

A. Kötz und Th. Grethe: Über das $\Delta^{1,5}$-Dihydrophenol oder Cyklohexen-2-on-1 473

Mitteilung aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

B. Rassow: Studien über Hydrazoverbindungen.

IV. B. Rassow und O. Baumann: Über Reaktionen des Hydrazobenzols mit aliphatischen Aldehyden und Benzoylchlorid 511

C. Thomae: Zur Darstellung von Goldhydrosolen 518

Zwölftes Heft.

(4. Dezember 1909.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

97. Ernst Mohr und Fr. Köhler: 1. Mitteilung über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren . 521

C. von Rechenberg: Kraffts Siedepunktsbestimmungen und Verdampfungstheorie. (Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. in Miltitz) 547

C. Thomae: Zur Beleuchtungsfrage in der Ultramikroskopie 555

Autorenregister 556

Sachregister 559

Formelregister 564

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

91. V. Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion;

von

Ernst Mohr.

Über die Einwirkung von Natriumhypochlorit und wenig Natronlauge auf Phtalimid;

bearbeitet in Gemeinschaft mit **Fr. Köhler**[1]) und **H. Ulrich.**[2])

Theoretischer Teil.

Bei der technischen Darstellung der Anthranilsäure aus Phtalimid, Natriumhypochlorit und überschüssiger Natronlauge[3]):

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH + NaOCl + 3\,NaOH =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CO_2Na\\NH_2\end{matrix} + NaCl + Na_2CO_3 + H_2O$$

spielt nach den Angaben des Deutschen Reichs-Patentes Nr. 127138 der Höchster Farbwerke[4]) das Isatosäureanhydrid (früher Isatosäure genannt),

---

[1]) Dissertation, Heidelberg, 1907; vergl. Ber. **39**, 1057 (1906).

[2]) Dissertation, Dresden 1908.

[3]) D. R. P. 55988 (Badische Anilin- und Soda-Fabrik); Friedländer II, S. 546; Ber. **24**, R. 484 (1891)

[4]) Friedländer VI, S. 156; Chem. Centralbl. **1902**, I, S. 78 (hier nur unvollständig wiedergegeben).

$$C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ NH.CO\end{cases},$$

oder eines seiner Derivate eine wichtige Rolle als Zwischenprodukt. Das Patent lautet: „Bisher war schon bekannt, daß unterchlorigsaure Salze auf Phtalimid in Gegenwart von überschüssigem Alkali unter Bildung von Anthranilsäure einwirken. Es wurde nun gefunden, daß eine Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf Phtalimid bzw. Salze des Phtalimids auch unter Ausschluß von freiem Alkali stattfindet, und daß unter diesen Bedingungen nicht Anthranilsäure, sondern Isatosäure entsteht. Dieses Resultat ist insofern überraschend, als die Hofmannsche Reaktion sonst immer unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure verläuft.

Beispiele:

1. 100 g Phtalimid werden in 1 Mol. verdünnter Natronlauge gelöst und unter Kühlen und Rühren mit 1 Mol. Natriumhypochlorit versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich glänzende Blättchen aus, die der Analyse nach die Zusammensetzung $C_8H_6NO_4Na$ besitzen, und in welchen das saure Natriumsalz der Isatosäure,

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\ NH.COONa\end{cases},$$

vorliegt.

2. 100 g Phtalimid werden in 2 l Wasser angerührt, auf 10° gekühlt und hierzu eine Aufschlämmung von 130 g 37-prozent. Chlorkalk in ½ l Wasser gegeben. Nach einiger Zeit läßt sich Isatosäure,

$$C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ NH.CO\end{cases},$$

durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ausfällen. Patent-Anspruch: ....“

Es interessierte mich, das im Patent erwähnte, aber nicht näher beschriebene saure, isatosaure Natrium kennen zu lernen, denn nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnis carbaminsaurer Salze, R.NH.COOMe, sollte man die Existenzfähigkeit und Isolierbarkeit des im Patent erwähnten Salzes nicht für möglich halten. Carbaminsaure Salze sind höchst empfindlich gegen Säuren; sie zerfallen unter dem Einfluß der letzteren momentan in Kohlensäure und Amin.[1]) Daß unter den im Patent an-

[1]) Vgl. z. B. das phenylcarbaminsaure Baryum, $(C_6H_5.NH.CO_2)_2Ba$; dies. Journ. [2] 73, 183 (1906).

gegebenen Bedingungen ein carbaminsaures Salz mit einer orthoständigen Carboxylgruppe entsteht, erscheint mir höchst merkwürdig; denn man sollte erwarten, daß das Salz, sofern es überhaupt entsteht, unter dem Einfluß der Carboxylgruppe momentan in anthranilsaures Natrium und Kohlensäure zerfällt.

Um diese Frage aufzuklären, habe ich, zum Teil in Gemeinschaft mit Herrn Fr. Köhler[1]) und Herrn H. Ulrich[2]), einige Versuche angestellt, die in der vorliegenden Mitteilung besprochen werden sollen. Der Direktion der Badischen Anilin- und Sodafarik, welche uns in entgegenkommendster Weise durch Überlassung großer Mengen Anthranilsäure, Phtalimid und Phosgen unterstützte, sprechen wir hiermit nochmals unseren herzlichsten Dank aus.

Die Reaktion, welche sich zwischen je einem Molekül Phtalimid, Natronlauge und Natriumhypochlorit abspielt, wird man unter gewissen Voraussetzungen etwa folgendermaßen formulieren dürfen[3]):

I. $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NH + NaOH = C_6H_4\begin{cases}COONa\\CO.NH_2\end{cases}$

phtalamidsaures Natrium.

II. $C_6H_4\begin{cases}COONa\\CO.NH_2\end{cases} + NaOCl = C_6H_4\begin{cases}COONa\\C{=}NCl\\\cdot\\ONa\end{cases}$

phtalchloramidsaures Natrium.

III. $C_6H_4\begin{cases}COONa\\C{=}NCl\\\cdot\\ONa\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}COONa\\N{=}CCl\\\cdot\\ONa\end{cases}$

(hypothetisch).

IV. $C_6H_4\begin{cases}COONa\\N{=}C.Cl\\\cdot\\ONa\end{cases} = NaCl + C_6H_4\begin{cases}CO.O\\\cdot\\N:C.ONa\end{cases}$

Isatosäureanhydridnatrium.

---

[1]) Dissertation, Heidelberg, 1907.

[2]) Dissertation, Dresden, 1908.

[3]) Siehe z. B. Graebe und Rostovzeff, Ber. **35**, 2749 (1902); Hantzsch, Ber. **35**, 3579 (1902).

Eine der soeben erwähnten Voraussetzungen ist die, daß die Reagenzien in der hier angenommenen Reihenfolge aufeinander einwirken. Sie trifft offenbar nicht immer zu, denn es entstehen unter Umständen auch andere Produkte. Die Bildung solcher unerwünschter Produkte kann aber bei einiger Vorsicht ziemlich sicher vermieden oder wenigstens auf ein erträgliches Maß eingeschränkt werden. Mit der hier gegebenen Formulierung steht die Tatsache in Übereinstimmung, daß man durch rechtzeitiges Ansäuern einer Lösung von je einem Molekül Phtalimid, Natronlauge und Natriumhypochlorit reichliche Mengen Isatosäureanhydrid ausfällen kann (s. experimentellen Teil). Es ist ja eine der charakteristischsten Eigenschaften der Isatosäureanhydridsalzlösungen, beim Ansäuern Isatosäureanhydrid abzuscheiden (s. dies. Journ. 79, 288). Die im zweiten Beispiel der oben zitierten Patentschrift (D. R. P. 127 138) enthaltenen Angaben werden also durch unsere Versuche bestätigt. Der einzige Unterschied zwischen unseren und den im Patent beschriebenen Versuchen besteht, abgesehen von Konzentrationsunterschieden, darin, daß bei letzteren Calcium-, bei ersteren Natriumsalze angewendet wurden; die stöchiometrischen Verhältnisse sind in beiden Fällen höchstwahrscheinlich genau oder fast genau dieselben (s. experimentellen Teil).

Für die hier dargelegte Vermutung, daß in der aus je einem Molekül Phtalimid, Natriumhypochlorit und Ätznatron bereiteten Lösung in einem bestimmten Versuchsstadium Isatosäureanhydridnatrium enthalten ist, können noch mehrere Argumente angeführt werden.

1. Die Lösung zeigt, bevor die fast unvermeidliche Rotbraunfärbung[1]) auftritt, eine sehr starke blaue Fluorescenz, die für nicht zu konzentrierte Isatosäureanhydridsalzlösungen sehr charakteristisch ist (s. dies. Journ. 79, 288, 301, 308, 313).

2. Solche Lösungen scheiden beim Stehen in der Kälte

---

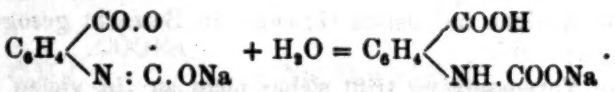
[1]) Diese rotbraun bis schwarzbraun gefärbten Substanzen entstehen vermutlich durch Oxydation des auch hier wohl immer in gewissen Mengen entstehenden anthranilsauren Natriums durch Natriumhypochlorit oder vielleicht auch durch phtalchloramidsaures Natrium. Bei der technischen Darstellung der Anthranilsäure aus Phtalimid (bei Gegenwart überschüssigen Alkalis) entstehen diese braunen Nebenprodukte auch immer.

zunächst langsam Isatosäureanhydrid aus, dann ein Gemisch von Isatosäureanhydrid und anthranoylanthranilsaurem Natrium, $NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2Na + 2{,}5\,H_2O$, und zum Schluß nur noch dieses Natriumsalz.

3. Erwärmt man eine solche frisch bereitete Lösung auf dem Dampfbad, so scheidet sie zunächst viel Isatosäureanhydrid ab (eine Folge des Zerfalls eines Teils des Isatosäureanhydridnatriums in Kohlensäure und Anthranilsäure), dann löst sich das Isatosäureanhydrid wieder auf, indem gleichzeitig eine immer heftiger werdende Kohlensäureentwickelung in der Lösung beginnt. Wenn die Gasentwickelung beendigt ist, ist die heiße, dunkelbraune Lösung frei von Niederschlag. Beim Erkalten kristallisieren reichliche Mengen anthranoylanthranilsauren Natriums aus.

Die beiden zuletzt erwähnten Reaktionen (2. und 3.) sind mit Hilfe der früher mitgeteilten Beobachtungen (s. dies. Journ. 79, 294, 296, 303—306, 314) leicht zu deuten. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die bei diesen Reaktionen entstehenden Substanzen Zersetzungsprodukte des Isatosäureanhydridnatriums sind.

Unsere Beobachtungen stehen mit den Angaben des Patentes Nr. 127138 in einem Punkte im Widerspruch, den wir bisher leider nicht haben aufklären können. Im ersten Beispiel der Patentschrift wird angegeben, daß eine Lösung, die nach unserer Auffassung Isatosäureanhydridnatrium enthält, beim Stehen in der Kälte saures, isatosaures Natrium abscheidet. Nach unseren Beobachtungen scheidet sich aber statt dessen Isatosäureanhydrid und später anthranoylanthranilsaures Natrium ab. Nun könnte man ja vermuten, daß unter gewissen, von uns noch nicht aufgefundenen, und im Patent nicht erwähnten Bedingungen Isatosäureanhydridnatrium unter Wasseraufnahme in saures, isatosaures Natrium übergeht und als solches auskristallisiert:



Doch scheint mir diese Vermutung aus den auf S. 2 bereits erwähnten Gründen unzulässig. Man könnte ferner die entgegengesetzte Vermutung diskutieren, daß nämlich das im Patent erwähnte Salz $C_8H_6O_4NNa$ nicht saures, isatosaures Natrium,

sondern kristallwasserhaltiges Isatosäureanhydridnatrium ist[1]); Isatosäureanhydridbaryum enthält ja auch Kristallwasser entsprechend der Formel (s. dies. Journ. 79, 309):

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}CO.O\\ \cdot\\ N:C.O\end{matrix}\right)_2 Ba + 2H_2O.$$

Leider enthält die Patentschrift gar keine Angaben über das chemische Verhalten des dort erwähnten Natriumsalzes; daher ist es unmöglich, auf diese Weise zu entscheiden, ob diese Vermutung richtig ist oder nicht. Bei der Beurteilung der vorliegenden Frage scheint mir folgende Überlegung beachtenswert zu sein. Nimmt man an, daß sich die Umsetzung zwischen Phtalimid, Natronlauge und Hypochlorit so abspielt, daß sich in einem gewissen Stadium der Reaktion die gesamte Phtalimidmenge in der Lösung in Form von Isatosäureanhydridnatrium vorfindet[2]), so kann man aus den bekannten Konzentrationen der Ätznatron- und der Hypochloritlösung leicht die Konzentration der resultierenden Isatosäureanhydridnatriumlösung berechnen. Unsere meisten Versuche ergaben Lösungen, in denen die Konzentration des Isatosäureanhydridnatriums im günstigsten Falle höchstens 0,63- bis 0,67-fach normal gewesen sein kann. Unter diesen Umständen kann Isatosäureanhydridnatrium natürlich nicht auskristallisieren, denn dazu ist es viel zu leicht löslich, und die aussalzende Wirkung der anderen anwesenden Salze (insbesondere Kochsalz) wird wohl bei diesen geringen Konzentrationen kaum in Betracht kommen. Daher haben wir noch einige Versuche mit wesentlich konzentrierteren Lösungen gemacht. Der Reaktionsverlauf war hier im wesentlichen genau derselbe, wie bei den verdünnteren; nur machte sich die starke, spontane Wärmeentwickelung unangenehm bemerkbar. Die nach obiger Berechnungsweise ermittelte höchste Konzentration des Isatosäureanhydridnatriums war hier höch-

---

[1]) Diese Ansicht hat schon Graebe in Betracht gezogen; s. Ber. 35, 2749 (1902).

[2]) Diese Voraussetzung trifft sicher nicht zu; in vielen Fällen sind die zuerst gebildeten Anteile Isatosäureanhydridnatrium nachweislich schon zersetzt, wenn noch nachweisbare Mengen der Ausgangsmaterialien unverändert in der Lösung enthalten sind. Die oben angegebene Berechnungsweise ergibt daher Konzentrationen für die Isatosäureanhydridnatriumlösungen, die größer sind, als die wirklich erreichbaren.

stens 1,36- bis 1,45-fach normal. Da es leicht gelingt, durch Auflösen von Isatosäureanhydrid in eiskalter, 2-fach normaler Natronlauge eine klare, 2-fach normale Isatosäureanhydridnatriumlösung zu bereiten, so waren auch bei den zuletzt erwähnten Versuchen die Chancen, Isatosäureanhydridnatrium zu isolieren, nicht groß.[1]) Man könnte ja nun den Versuch machen, zu immer konzentrierteren Lösungen aufzusteigen, was auch wohl ausführbar ist, wenn auch die Erzielung ausreichender Kühlung vielleicht einige Schwierigkeiten bereiten wird. Mir scheint aber die in der Patentschrift enthaltene Versuchsbeschreibung gerade auf die Ausführung in nicht allzu konzentrierter oder gar in verdünnter Lösung hinzuweisen. Jedenfalls sind noch weitere Versuche in dieser Richtung erwünscht, bevor ein abschließendes Urteil abgegeben werden kann.

Die vorliegende Arbeit ist leider noch nicht ganz abgeschlossen; an einigen Stellen ist das Programm für weitere Versuche schon angedeutet. Ich bin momentan leider verhindert, das noch Fehlende zu ergänzen, hoffe aber, es in einiger Zeit nachholen zu können. Das vorliegende Material veröffentliche ich schon jetzt hauptsächlich aus dem Grunde, weil einige hier mitgeteilte Beobachtungen Veranlassung zu mehreren neuen, bereits abgeschlossenen Versuchsreihen gegeben haben.

Anhang.

Will man die auf S. 3 angeführten Reaktionsgleichungen auf die Darstellung der Anthranilsäure aus Phtalimid übertragen, wo Alkali im Überschuß zugegen ist, so hat man zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen: 1. man kann entweder an Gleichung IV anknüpfend fortfahren:

V. $C_6H_4\begin{cases}CO.O\\ \cdot\\ N:C.ONa\end{cases} + NaOH = C_6H_4\begin{cases}COONa\\ NH.COONa\end{cases}$

isatosaures Natrium.

VI. $C_6H_4\begin{cases}COONa\\ NH.COONa\end{cases} + NaOH = C_6H_4\begin{cases}COONa\\ NH_2\end{cases} + Na_2CO_3.$

[1]) In eiskalter, 3,4-fach normaler Natronlauge (1 Mol.) löst sich Isatosäureanhydrid (1 Mol.) auch bei heftigem Schütteln mit Glasperlen nicht, oder wenigstens nur sehr träge auf.

oder man knüpft 2. an Gleichung III in folgender Weise an:

IV a. $C_6H_4\begin{cases}COONa\\N{=}C.Cl\\\cdot\\ONa\end{cases} + NaOH = NaCl + C_6H_4\begin{cases}COONa\\N{=}C.OH\\\cdot\\ONa\end{cases}$.

V a. $C_6H_4\begin{cases}COONa\\N{=}C.OH\\\cdot\\ONa\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}COONa\\NH.COONa\end{cases}$

isatosaures Natrium.

Gleichung VIa ist identisch mit VI. Der Unterschied besteht darin, daß bei der ersten Art der Formulierung in Gleichung IV Isatosäureanhydridnatrium als Zwischenprodukt auftritt, bei der zweiten Formulierungsweise aber nicht. Welche von den beiden Formelreihen die richtige ist, kann man noch nicht entscheiden; vielleicht sind beide richtig. Die Frage liegt hier ähnlich, wie bei der Bildung von Anilin aus Benzamid bei Gegenwart überschüssigen Alkalis; man kann hier auch nicht bestimmt angeben, ob Phenylisocyanat als Zwischenprodukt angenommen werden muß oder nicht[1]); experimentell nachweisen kann man in diesem Falle nur das phenylcarbaminsaure Salz, aber nicht das Phenylisocyanat.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung von Isatosäureanhydrid durch Ansäuern einer aus Phtalimid, Hypochlorit und Alkalilauge bereiteten Lösung.

Im zweiten Beispiel des D.R.P. 127138 wird angegeben, daß 100 g Phtalimid [= 680 M-M[2])] mit 130 g 37-prozent. Chlorkalk in Reaktion gebracht werden soll. Da 4 Atome actives Chlor einem Molekül Calciumhypochlorit ($Ca(OCl)_2$) entsprechen:

$$Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 4Cl + 2H_2O,$$

so enthalten 130 g 37-prozent. Clorkalk

---

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 229 (1906).

[2]) M-M ist die Abkürzung für „Milligrammmolekulargewicht" oder „Millimol".

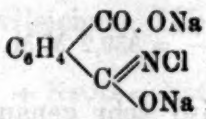
$$\frac{130000.0{,}37}{4.35{,}45} = 339{,}2 \text{ M-M } Ca(OCl)_2.$$

Die Vorschrift fordert also sehr genau 2 Moleküle Phtalimid auf 1 Molekül $Ca(OCl)_2$. Leider enthält das Patent keine Angaben über den Gehalt des Chlorkalks an freiem Ätzkalk. Im ersten Beispiel des D.R.P. 127138 wird je 1 Molekül Phtalimid, Natriumhypochlorit und Natronlauge zur Reaktion verwendet, und ähnlich wird es wohl auch bei dem hier zu besprechenden zweiten Beispiel der Patentschrift sein. Ob und inwieweit diese Annahme zutrifft, zeigt folgende Überschlagsrechnung. Die im Chlorkalk enthaltene, beim Ansäuern Chlor entwickelnde Substanz kann man folgendermaßen formulieren: $Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$; 130 g 37-prozent. Chlorkalk enthalten hiervon 98,4 g; der Rest, 31,6 g, besteht hauptsächlich aus Calciumoxydhydrat, ferner etwas Chlorcalcium, Calciumcarbonat und -chlorat. Wenn, analog dem ersten Beispiel des Patentes, auch hier auf 1 Molekül Hypochlorit ($Ca(OCl)_2$) 1 Molekül Calciumoxydhydrat kommt, so müßte dies im vorliegenden Falle 25,2 g sein, die in den oben erwähnten 31,6 g wohl enthalten sein können. Hieraus würde also folgen, daß im zweiten Beispiel der Patentschrift auf 2 Moleküle Phtalimid genau 1 Molekül Calciumhypochlorit, $Ca(OCl)_2$, und etwa 1 Molekül Calciumhydroxyd kommt, in Übereinstimmung mit dem ersten Beispiel der Patentschrift. Der Einfachheit halber habe ich bei der Nacharbeitung des zweiten Beispiels der Patentschrift immer mit Natrium- oder Kalium-, aber nie mit Calciumsalzen gearbeitet.

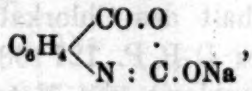
Eine weitere Frage wird in der Patentschrift nicht berührt, woran man nämlich das Ende der Reaktion erkennen kann und wann man ansäuern soll. Ich wählte hierzu die Jodreaktion: Hypochlorite und Substanzen vom Typus der Säurechloramide machen aus Jodwasserstoff Jod frei:

$$R.CO.NHCl + 2HJ = R.CO.NH_2 + HCl + 2J.$$

Die Lösung wurde angesäuert, wenn eine Probe derselben aus angesäuerter Jodkaliumlösung kein Jod mehr frei machte. Dieses Verfahren ist wohl ziemlich richtig, obwohl in der Reihe der Zwischenprodukte (s. S. 3) zwischen dem phtalylchloramidsauren Natrium,



und dem Isatosäureanhydridnatrium,



noch ein (hypothetisches) Zwischenprodukt steht, welches sicher nicht aus Jodwasserstoff Jod freimacht. Da sich indessen dieses hypothetische Zwischenprodukt wahrscheinlich recht schnell in Isatosäureanhydridnatrium verwandelt, so ist das oben angegebene Verfahren wohl zulässig.

Ein Teil der Versuche wurde in der Weise ausgeführt, daß gleich viele Moleküle Phtalimid, Natronlauge und Natriumhypochlorit in wässeriger Lösung miteinander in Reaktion gebracht wurden; bei einigen anderen Versuchen wurde etwas mehr Alkalilauge zugesetzt. Meist wurde in folgender Weise verfahren: 100 M-M Phtalimid (14,7 g) wird in 50 ccm titrierter, 2,0-fach normaler Natronlauge (100 M-M NaOH) bei Zimmertemperatur durch Umschütteln in Lösung gebracht und wenn nötig filtriert. Zur Bereitung der Natriumhypochloritlösung nach Graebe[1]) wird das aus 6,49 g Kaliumpermanganat (41 M-M) und 35 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 (425 M-M HCl) entwickelte Chlor (ca. 200 M-At) in 100 ccm titrierter, 2-fach normaler Natronlauge bei 0° unter Umschütteln langsam eingeleitet. Eine solche Lösung enthält, abgesehen von dem für die Reaktion unwesentlichen Kochsalz, 100 M-M Natriumhypochlorit, aber kein Natriumhydroxyd, muß also mit Rücksicht auf ihre geringe Haltbarkeit sofort nach der Darstellung verwendet werden. Diese Lösung dient zu den „Versuchen ohne Alkaliüberschuß". Zu den Versuchen „mit Alkaliüberschuß" wird statt 100 ccm 105—110 ccm 2-fach normaler Natronlauge angewandt; die so gewonnenen Natriumhypochloritlösungen enthalten 100 M-M Natriumhypochlorit und 10—20 M-M Natriumhydroxyd und sind bei Einhaltung der bekannten Vorsichtsmaßregeln ziemlich beständig.

Die Phtalimid- und die Natriumhypochloritlösung wird auf

---

[1]) Graebe, Ber. 35, 38 (1902).

+ 7° bis + 8° abgekühlt[1]), auf einmal zusammengegossen und heftig umgeschüttelt. Die Lösung bleibt bei günstigem Reaktionsverlauf klar oder scheidet eine nicht allzu reichliche Menge eines weißen Niederschlages (Phtalimid oder Phtalylchlorimid?) ab, der sehr bald wieder in Lösung geht.[2]) Die Temperatur der Lösung steigt in etwa 5 Minuten auf 40° bis 45°; gleichzeitig färbt sich die Lösung erst hellbraun, dann rötlichbraun und zum Schluß dunkelbraun. Mit Glasröhren nimmt man in kurzen Pausen (anfangs alle 30 Sekunden, später etwa alle 10 Sekunden) einige Tropfen aus der Lösung und trägt sie in angesäuerte Jodkaliumlösung ein.[3]) Die anfangs starke Jodabscheidung wird schnell viel schwächer, und bald kommt ein Moment, wo keine oder fast keine Jodabscheidung mehr zu bemerken ist, und statt dessen Ausfällung eines weißen oder hellgelben Niederschlags (Isatosäureanhydrid). In diesem Moment gießt man die Lösung in überschüssige, eiskalte Essig- oder Salzsäure; sofort scheidet sich Isatosäureanhydrid in Form eines dicken Breies ab, der meist mehr oder weniger hellgrau, hellbraun oder sandfarben, in besonders günstigen Fällen schneeweiß aussieht. Das ausgefällte Isatosäureanhydrid wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ist die Fällung dunkel gefärbt, so kann man den Versuch meist als verunglückt betrachten; denn sehr dunkelgefärbtes Isatosäureanhydrid kann nur mit Mühe und unter großen Substanzverlusten gereinigt werden. Der Versuch dauert vom Zusammengießen der Lösungen bis zum Eingießen in die Säure meist etwa 3 bis 5 Minuten. Die Versuche verliefen bisher trotz möglichst gleichmäßiger Ausführung oft noch recht ungleichartig, was man schon an der recht stark wechselnden Ausbeute erkennt. Bei den Versuchen ohne Alkaliüberschuß wurde ein einziges Mal rein weißes Isatosäureanhydrid in vorzüglicher Ausbeute gewonnen (82% der theoretischen Menge). Meist war die Ausbeute nach Qualität und Quantität

[1]) Die Einhaltung dieser Temperatur scheint recht wesentlich für den guten Erfolg zu sein.

[2]) Man kann den Versuch wohl als mißlungen betrachten, wenn der Niederschlag bis zum Verschwinden der Jodreaktion bestehen bleibt.

[3]) Normale Jodkaliumlösung, die mit dem gleichen Volumen verdünnter Schwefelsäure versetzt ist.

schlechter (gelblich, hellgrau oder hellgraubraun; 41—78% der theoretischen Menge). Im allgemeinen wurden bei den Versuchen mit Alkaliüberschuß bessere Resultate erzielt. Das Isatosäureanhydrid war in diesem Falle häufiger, aber nicht immer, fast weiß oder hellsandfarben; die Ausbeute betrug meist 60—80% der theoretischen.[1]) Bei manchen Versuchen, namentlich bei solchen ohne Alkaliüberschuß, war der Reaktionsverlauf noch viel ungünstiger, als bei den bisher beschriebenen Versuchen; der Grund der Störungen konnte meist nicht aufgefunden werden. Bei solchen mißglückten Versuchen entsteht bei Versuchsbeginn der bereits erwähnte weiße Niederschlag in sehr reichlicher Menge, wird manchmal für einen kurzen Moment orangegelb[2]) und dann schnell schwarzbraun. Diese Erscheinungen scheinen immer dann aufzutreten, wenn man die Hypochloritlösung nicht auf einmal, sondern im Lauf von 1 oder 2 Minuten in einzelnen Portionen unter Umschütteln in die Phtalimidlösung einträgt. Wenn die Lösungen zu warm (cá. 20°) zusammengegossen werden, entsteht sofort reichliche, weiße Fällung, die binnen kurzem an einzelnen Stellen sehr schnell braun zu werden beginnt; gleichzeitig beginnt heftige Gasentwickelung (Cl_2 oder CO_2), und ein heftiger, stechender Geruch (Chlor oder Chlorstickstoff?) macht sich bemerkbar. Einzelne Versuche, bei denen die Lösungen eiskalt zusammengegossen und dann der spontanen Selbsterwärmung überlassen wurden, lieferten mitunter auch unbefriedigende Resultate. Die spontane Selbsterwärmung durch äußere Kühlung zu verhindern, ist offenbar auch unrichtig, denn bei einem solchen Versuch (ohne Alkaliüberschuß) begann Isatosäureanhydrid bereits auszukristallisieren[3]), als die Jodreaktion noch nicht ganz verschwunden war. In diesem Stadium enthielt also die Lösung, neben Isatosäureanhydridnatrium, Natriumcarbonat oder -bi-

---

[1]) Alle diese Ausbeuteangaben beziehen sich auf getrocknete Rohprodukte.

[2]) Es ist bemerkenswert, daß auch bei der Chlorkalkreaktion des Isatosäureanhydridnatriums manchmal aus der zunächst klaren Lösung plötzlich ein intensiv orangegelber Niederschlag entsteht, der schnell dunkelbraun wird (s. dies. Journ. 79, 303). Ob der orangegelbe Niederschlag in beiden Fällen derselbe ist, ist noch unbekannt.

[3]) Infolge spontaner Zersetzung des Isatosäureanhydridnatriums.

carbonat, anthranilsaures und vielleicht auch etwas anthranoylanthranilsaures Natrium, ferner phtalylchloramidsaures Natrium, vielleicht sogar noch etwas Natriumhypochlorit. In einer solchen eiskalten Lösung ist also nachweislich ein Teil der Ausgangsmaterialien oder der ersten Zwischenprodukte noch unverändert enthalten, wenn das Reaktionsprodukt (Isatosäureanhydridnatrium) sich bereits teilweise zersetzt hat. Bei gut gelungenen Versuchen bemerkt man beim Ansäuern meist keine oder nur schwache Gasentwickelung; tritt diese dennoch auf (CO_2), dann ist dies offenbar die Folge verspäteten Ansäuerns und ein Zeichen des bereits begonnenen Zerfalls des Isatosäureanhydridnatriums in der wäßrigen Lösung. Verzögert sich das Ansäuern noch mehr, so kann schon vor dem Ansäuern aus der klaren, rotbraunen Lösung Isatosäureanhydrid infolge Zersetzung des Isatosäureanhydridnatriums auskristallisieren; in solchen Fällen ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß beim Ansäuern vielleicht auch Anthranoylanthranilsäure oder andere komplizierte Säuren in geringer Menge mit ausfallen.

Die vielen Störungen, die bei diesem Verfahren sich noch allzu häufig zeigen, habe ich infolge Zeitmangels noch nicht beseitigen können. Daher kann dieses Verfahren noch nicht für die Darstellung von Isatosäureanhydrid empfohlen werden Vielleicht wird man mit wesentlich verdünnteren Lösungen bessere Resultate erzielen können. Bei dem im Patent beschriebenen Versuche kommen auf 100 g Phtalimid (= 680 M-M) 2500 ccm Wasser, also auf 1 M-M Phtalimid etwa 3,7 ccm Wasser. Bei unseren Versuchen kamen auf 100 M-M Phtalimid (14,7 g) insgesamt etwa 155—160 ccm Lösung, auf 1 M-M Phtalimid also etwa 1,6 ccm Lösung. Diese konzentrierteren Lösungen waren hier aus Vergleichsrücksichten gewählt worden, weil auch bei den später zu beschreibenden Versuchsreihen (s. z. B. Darstellung der Anthranoylanthranilsäure) diese Konzentrationen sich bewährt hatten.

Das nach diesem Verfahren dargestellte Isatosäureanhydrid wurde, soweit nötig, durch Umkristallisieren aus siedendem Aceton gereinigt und durch einige Reaktionen mittels Natronlauge und Essig- oder Salzsäure (s. dies. Journ. 79, 325) identifiziert.

2. Einwirkung von 1,0 Molekül Natriumhypochlorit und 1,0 oder 1,2 Molekül Natriumhydroxyd auf 1,0 Molekül Phtalimid bei 0°.

Das erste Beispiel im D. R. P. 127138 gibt zwar das stöchiometrische Mengenverhältnis von Phtalimid, Natriumhypochlorit und Natriumhydroxyd (je ein Molekül) an, erwähnt aber von den Konzentrationen nur, daß die Natronlauge „verdünnt" sei. Auch hier haben wir einige Versuche genau nach obiger Vorschrift ausgeführt (1,0 Mol. Natronlauge), einige andere Versuche aber mit einem kleinen Alkaliüberschuß (1,2 Mol. Natronlauge). Diese letzteren mögen zunächst besprochen werden.

Die Phtalimid- und Natriumhypochloritlösungen wurden nach dem auf S. 10 beschriebenen Verfahren bereitet, jedoch wurden zur Bereitung der Natriumhypochloritlösung immer 110 ccm 2-fach normale Natronlauge verwendet. Es traten also miteinander in Reaktion:

100 M-M Phtalimid,
100 M-M Natriumhypochlorit und
120 M-M Natriumhydroxyd;

hierbei sehen wir von den in der Hypochloritlösung enthaltenen 100 M-M Kochsalz ab, die für das Versuchsresultat höchstens insofern in Betracht kommen, als sie auf das anthranoylanthranilsaure Natrium aussalzend wirken können. Einige Versuche wurden mit 2- und 3-fach größeren Substanzmengen (200 und 300 M-M Phtalimid) ausgeführt. Alle hierher gehörigen Versuche wurden mit 2-fach normaler Natronlauge ausgeführt; konzentriertere oder verdünntere Laugen wurden nicht angewandt. Mit Rücksicht auf eine im theoretischen Teil angeführte Überlegung sei darauf hingewiesen, daß bei diesen Versuchen höchstens 100 M-M Isatosäureanhydridnatrium in einer Lösung von etwa 160 ccm entstehen; die Konzentration des Isatosäureanhydridsalzes kann also im „günstigsten" (aber wohl nicht realisierbaren) Falle höchstens den Wert

$$\frac{100\ \text{M-M}}{160\ \text{ccm}},$$

d. i. etwa 0,625-fach normal erreichen.

Man verfährt am besten wohl in folgender Weise: in die auf -5^0 bis -10^0 abgekühlte Phtalimidlösung wird die ebenso kalte Hypochloritlösung in kleinen Portionen so langsam eingetragen, daß die Temperatur in der Phtalimidlösung nicht über $+2^0$ steigt. Das Zusammengießen dauert ca. 15 Minuten, da nur sehr kleine Portionen Hypochloritlösung auf einmal zugegeben werden dürfen. Manchmal beobachtet man nach jedem Hypochloritzusatz das Auftreten einer Zitronengelbfärbung, die aber immer nach kurzer Zeit in ein weniger intensives bräunliches Gelb umschlägt. Die vereinigten Lösungen bleiben 6—8 Stunden lang im Kältegemisch oder Eis. Je nach der Kühlung verschwindet die Jodreaktion (Jodabscheidung aus angesäuerter Jodkaliumlösung) nach 2 bis 4 Stunden.[1]) Die Lösung ist zuerst zitronengelb und wird dann allmählich (etwa in der vierten Stunde) rotbraun, bleibt aber immer noch durchsichtig. In den Anfangsstadien kann häufig blaue Fluoreszenz beobachtet werden[2]), die aber meist nach etwa $^1/_2$ bis 1 Stunde wieder verschwindet. Meist beginnt zwischen der ersten und dritten Stunde ein beträchtlicher hellgelber Niederschlag sich abzusetzen, der abfiltriert, scharf abgesaugt (nicht mit Wasser nachgewaschen) und getrocknet wird. Nach zwei weiteren Stunden, während welcher die Lösung beständig im Eiswasser steht und häufig umgeschüttelt wird, wird wieder abfiltriert, und so fortgefahren, bis nichts mehr ausfällt. Gewöhnlich werden so vier Kristallfraktionen erhalten.

Die erste Kristallfraktion ist fast immer natriumfrei oder äußerst natriumarm und unlöslich in kaltem Wasser; sie erweist sich bei näherer Untersuchung als im wesentlichen aus Isatosäureanhydrid bestehend. Die letzte, meist rein weiße Kristallfraktion ist immer klar löslich in wenig kaltem Wasser und ist reines, kristallwasserhaltiges, anthranoylanthranilsaures Natrium. Die Zwischenfraktionen sind in der Regel Gemische von Isatosäureanhydrid und anthranoylanthranilsaurem Natrium,

---

[1]) Auch bei diesen Versuchen wurde wiederholt beobachtet, daß die ersten Anteile des Isatosäureanhydrids bereits auskristallisiert waren, als die Jodreaktion noch schwach vorhanden war (vergl. S. 12).

[2]) Wahrscheinlich ein Zeichen der Anwesenheit von Isatosäureanhydridnatrium.

die in der Weise aufgearbeitet werden, daß durch kaltes Wasser das Natriumsalz extrahiert und aus dieser wäßrigen Lösung die freie Anthranoylanthranilsäure mittels verdünnter Essigsäure gefällt wird. Besonders charakteristisch für die hier beschriebene Reaktion ist die Tatsache, daß alle Erscheinungen (Farbenumschläge in den Lösungen, Tempo der Abscheidung der einzelnen Kristallfraktionen, Farbe der letzteren, usw.) bei den einzelnen Versuchen häufig etwas variieren. Selbst wenn die Kühlung noch so genau kontrolliert wird, kann der Fall eintreten, daß bei einem Versuche die zuerst ausfallenden Niederschläge hellgelb, bei einem andern Versuche schmutzig bräunlich gefärbt sind. Die letzte Kristallfraktion, welche reines anthranoylanthranilsaures Natrium darstellt, ist, wie bereits erwähnt, gewöhnlich weiß oder nur sehr schwach gelb gefärbt.

Als Anhalt zur Orientierung über die Ausbeute mögen die Resultate zweier Versuche dienen, bei denen von je 100 M-M Phtalimid (14,71 g) ausgegangen wurde.

	1. Versuch	2. Versuch
1. Kristallfraktion	4,86 g	4,16 g
2. „	1,11 g	1,65 g
3. „	0,56 g	0,80 g
4. „	2,68 g	2,38 g

Die vierte Kristallabscheidung war in beiden Fällen vollkommen klar und leicht löslich in kaltem Wasser, bestand also im wesentlichen aus anthranoylanthranilsaurem Natrium. Die ersten drei Fraktionen wurden vereinigt und in der oben beschriebenen Weise mit kaltem Wasser in ihre Bestandteile zerlegt. Es wurde so bei der einen Versuchsreihe 4,82 g rohes getrocknetes Isatosäureanhydrid gewonnen und 0,48 g rohe getrocknete Anthranoylanthranilsäure (entsprechend 0,61 g kristallwasserhaltigem anthranoylanthranilsaurem Natrium); Verlust bei der Aufarbeitung also rund 0,6 g. Analog lieferte die zweite Versuchsreihe 4,70 g rohes getrocknetes Isatosäureanhydrid und 0,82 g rohe getrocknete Anthranoylanthranilsäure (entsprechend 1,03 g kristallwasserhaltigem anthranoylanthranilsaurem Natrium); Verlust bei der Aufarbeitung demnach rund 0,9 g. Wenn also bei dieser Art der Darstellung außer den genannten Substanzen noch das im Patent erwähnte saure, isatosaure Natrium

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\NH.COONa\end{cases}$$

entstanden und auskristallisiert war, so kann es in der rohen Reaktionsmasse nur in sehr geringen Mengen (0,6—0,9 g) enthalten gewesen sein. Die Ausbeuten betragen bei den beiden oben erwähnten Versuchen:

	1. Versuch	2. Versuch
an Isatosäureanhydrid	29,5 M-M	28,8 M-M
an Anthranoylanthranilsäure	1,9 M-M	3,2 M-M
an anthranoylanthranilsaurem Natrium	8,3 M-M	7,4 M-M

Da zur Bildung eines Moleküls Anthranoylanthranilsäure 2 Moleküle Phtalimid verbraucht werden, so entsprechen die oben angegebenen Ausbeuten 49,9—50 M-M Phtalimid. Die Reaktionsprodukte der anderen Hälfte der angewandten Phtalimidmenge sind in der dunkelgefärbten Mutterlauge wohl hauptsächlich in Form von anthranilsaurem und anthranoylanthranilsaurem Natrium enthalten; Aufarbeitung wegen der tiefgefärbten Verunreinigungen schwierig.

Wie bereits erwähnt, schwanken die Ausbeuten bei diesen Versuchen oft nicht unbeträchtlich. Die oben angegebenen Versuchsergebnisse sind guter Durchschnitt.

Meist findet man in den Endprodukten die Reaktionsprodukte von 35—50% der angewandten Phtalimidmenge vor. Die Verwertung des (ziemlich billigen) Phtalimids ist also nicht gerade sehr gut. Dafür hat aber diese Methode den Vorzug, daß sie nicht schwer zu erlernen ist und bei einigermaßen sorgfältiger Ausführung meist sehr reine Produkte liefert. Dies ist besonders hinsichtlich des Isatosäureanhydrids recht wichtig; denn wenn letzteres dunkelgefärbt ist, kann es oft nur schwierig und unter großen Substanzverlusten gereinigt werden. Häufig ist das nach dieser Methode dargestellte Isatosäureanhydrid so rein, daß es ohne weitere Reinigung für viele präparative Zwecke direkt verwendet werden kann.

Wie bereits erwähnt, mißglückt manchmal ein nach der oben beschriebenen Art ausgeführter Versuch; die Lösung wird auffallend schnell tief schwarzbraun und scheidet sehr dunkelbraune Niederschläge ab, mit denen nicht viel anzufangen ist. Grund des Mißgeschicks noch unbekannt.

Das so gewonnene Isatosäureanhydrid wurde durch Analyse (s. experimentellen Teil) durch mehrere Identifizierungsreaktionen mit Natronlauge, Essig- und Salzsäure (s. dies. Journ. 79, 325) und durch sein Verhalten gegen Barytwasser identifiziert. Die Anthranoylanthranilsäure und ihr Natriumsalz wurden analysiert (s. experimentellen Teil), und durch Schmelzpunktsbestimmung, Darstellung der Acetylanthranoylanthranilsäure, des Acetylanthranoylanthranilsäurelactimons und mehrerer aus letzterem darstellbarer Präparate identifiziert.[1])

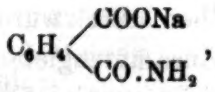
Versuche ohne Alkaliüberschuß.

Diese Versuche wurden aus zwei verschiedenen Gründen angestellt. Erstens entspricht diese Versuchsanordnung dem ersten Beispiel im D. R. P. 127138. Der zweite Grund ist folgender: Isatosäureanhydridnatrium liefert mit Natronlauge zunächst isatosaures Natrium und sekundär anthranilsaures und kohlensaures Natrium. Ist hingegen keine überschüssige Alkalilauge zugegen, so entsteht aus Isatosäureanhydridnatrium Isatosäureanhydrid und anthranoylanthranilsaures Natrium (außerdem natürlich auch kohlensaures und anthranilsaures Salz (s. dies. Journ. 79, 293, 303). Daher lag die Vermutung nahe, daß von den wertvollen Reaktionsprodukten (Isatosäureanhydrid und Anthranoylanthranilsäure) um so mehr entsteht, je weniger überschüssiges Alkali zugegen ist. Tatsächlich wurde bei diesen Versuchen etwas mehr Isatosäureanhydrid gewonnen, als bei den Versuchen mit Alkaliüberschuß; ob auch die Ausbeute an Anthranoylanthranilsäure besser ist, ist noch unsicher. Bei einigen Versuchen wurde Kalilauge statt Natronlauge (beide 2-fach normal; s. jedoch S. 20 ff.) angewendet. Die Versuche wurden ganz ähnlich ausgeführt wie die der vorhergehenden Reihe (s. S. 14), nur wurde zur Hypochloritlauge 100 statt 110 ccm Alkalilauge genommen. Diese alkalifreien Hypochloritlösungen wurden unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln (gute Kühlung; häufiges Umschütteln; namentlich gegen Ende nicht zu schneller Chlorstrom usw.) bereitet und unmittelbar nach der Darstellung weiter verarbeitet. Einige Versuche wurden in etwas größerem Maßstab ausgeführt (500 M-M Phtalimid

[1]) Siehe Dissertation Köhler, S. 26—42; Ber. 40, 997 (1907).

= 73,5 g). Es scheint notwendig zu sein, in solchen Fällen nach der Vereinigung der Lösungen dieselben noch einige Zeitlang im Kältegemisch recht häufig umzuschütteln oder mit der Turbine zu rühren. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln scheinen sich die Lösungen weniger dunkel zu färben. Die Reaktion verlief im allgemeinen entsprechend der Beschreibung von S. 15 ff. Auch bei diesen Versuchen wurde gelegentlich 10 Minuten nach Vereinigung der Lösungen blaue Fluoreszenz deutlich beobachtet. Da die Abscheidung des Isatosäureanhydrids meist recht langsam erfolgte, so wurde meist erst etwa vier Stunden nach Versuchsbeginn zum ersten Male filtriert (Isatosäureanhydrid, verunreinigt durch geringe Mengen von anthranoylanthranilsaurem Natrium oder Kalium). Das Filtrat gab meist noch Nachfällungen (im wesentlichen Salze der Anthranoylanthranilsäure). Die Ausbeute an rohem Isatosäureanhydrid betrug meist 33—43% der theoretischen; die Ausbeute an roher Anthranoylanthranilsäure ist vielleicht etwas geringer, als bei den Versuchen mit Alkaliüberschuß (S. 17). Die Qualität des meist hellsandfarbenen oder hellgelb gefärbten Isatosäureanhydrids ist gerade so gut, wie bei den auf S. 17 erwähnten Substanzproben. Das hier beschriebene Verfahren zur Darstellung von Isatosäureanhydrid ohne Alkaliüberschuß ist meines Erachtens von allen in dieser Mitteilung beschriebenen Verfahren das beste. Die Identifizierung des Isatosäureanhydrids erfolgte auch hier mittels Natronlauge, Essig- und Salzsäure.

Ein völlig mißglückter Versuch verdient hier erwähnt zu werden. Bei der Darstellung der Anthranilsäure aus Phtalimid wird z. B. von Ullmann[1]) empfohlen, das Phtalimid vor dem Zusatz der Natriumhypochloritlösung durch zimmerwarme Natronlauge in phtalamidsaures Natrium,



zu verwandeln. Da es nicht ausgeschlossen erschien, daß diese Vorbehandlung auch hier von Nutzen sei, wurde bei einem Versuch 200 M-M Phtalimid (29,42 g) in 85 ccm 3,26-fach normaler Kalilauge gelöst (277 M-M KOH) und 1½ Stunde lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Erfahrungsgemäß verwandelt sich hierbei wenigstens ein Teil des Phtalimids in phtalamidsaures Kalium. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die

[1]) Ullmann, organisch-chemisches Praktikum, S. 223.

Lösung langsam mit 15,0 ccm 4,9-fach normaler Salzsäure (73,5 M-M HCl) versetzt, wodurch der oben erwähnte Alkaliüberschuß (77 M-M KOH) nahezu völlig neutralisiert wurde. Nun wurde die Lösung, die jetzt, geradeso wie alle bisher benutzten Phtalimidlösungen in 100 ccm 200 M-M Phtalimidkalium bzw. phtalamidsaures Kalium enthielt, auf 0° abgekühlt und mit der Hypochloritlösung nach der oben gegebenen Vorschrift versetzt. Trotz guter Kühlung und guten Umschüttelns war jedoch der Reaktionsverlauf ganz abnorm, die Lösung färbte sich schnell orangegelb, roch nach Chlorstickstoff und wurde plötzlich tief schwarzbraun und undurchsichtig; der langsam abgeschiedene Niederschlag war tief schwarzbraun und zu weiterer Verarbeitung vollkommen unbrauchbar.

Bei den bisher besprochenen Versuchen ohne Alkaliüberschuß konnte die Konzentration des Isatosäureanhydridnatriums unter den bereits mehrfach erwähnten, aber wohl kaum realisierbaren Voraussetzungen des „günstigsten Falls" höchstens etwa den Wert

$$\frac{100 \text{ M-M}}{150 \text{ ccm}},$$

d. i. etwa 0,67fach normal, erreichen. Zur Erzielung höherer Konzentrationen wurden zunächst nur zur Orientierung einige ganz analoge Versuche mit konzentrierterer Natronlauge ausgeführt. Bei einem Versuche wurden 145 M-M Phtalimid (21,3 g) in 50 ccm 2,90-fach normaler Natronlauge (145 M-M NaOH) gelöst und mit einer aus 50 ccm 5,80-fach normaler Natronlauge bereiteten Natriumhypochloritlösung versetzt, welche 145 M-M Natriumhypochlorit, aber kein freies Ätznatron enthielt. Bei der Vereinigung der Lösungen war die Temperatur immer 0° bis —3°. Nach einigen Minuten jedoch erwärmte sich, offenbar infolge unzureichender Kühlung, die Lösung plötzlich auf 58°, färbte sich gleichzeitig tiefbraun und begann infolge tiefgehender Zersetzung des Isatosäureanhydridnatriums außerordentlich heftig Kohlensäure zu entwickeln. Bei einem zweiten Versuch derselben Art wurde die Temperatur der Lösungen während des Zusammengießens bei —16° bis —12° gehalten; dann wurden die vereinigten Lösungen eine Stunde lang ins Kältegemisch gestellt und dann langsam auf —3° erwärmt und mehrere Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten; trotzem wurde die Lösung tiefschwarzbraun und schied einen fast schwarzen Niederschlag ab, mit dem nichts anzufangen war. Bei diesen Versuchen konnte die Konzentration des Isatosäureanhydridnatriums im günstigsten Falle etwa den Wert

$$\frac{145 \text{ M-M}}{100 \text{ ccm}},$$

d. i. etwa 1,45-fach normal, erreichen.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde 125 M-M Phtalimid (18,40 g) in 41,6 ccm 3,01-fach normaler Natronlauge (125 M-M NaOH) gelöst und mit 50 ccm einer Natriumhypochloritlösung versetzt, welche in diesem Volumen 125 M-M NaOCl, aber kein überschüssiges Ätznatron enthielt. Temperatur beim Zusammengießen und in den folgenden Stunden 0° bis — 3°. Allmählich färbte sich die Lösung orangerot, dann rotbraun und war eine halbe Stunde nach Versuchsbeginn schwarzbraun. Die Jodreaktion war um diese Zeit noch recht stark, eine Stunde später recht schwach. Während dieser Zeit wurden wiederholt einige Körnchen reinsten Isatosäureanhydrids sowie Isatosäureanhydrid, welches mit wenig 6-fach normaler Natronlauge zu einem steifen Brei verrieben war (s. dies. Journ. 79, 307), in die dunkelgefärbte Lösung als Impfmaterial eingetragen, damit Isatosäureanhydridnatrium auskristallisiere, sofern Neigung und Möglichkeit dazu vorhanden war. Es schied sich aber nach diesen Impfungen nichts aus, obwohl mit dem Glasstab heftig gerieben wurde. Erst etwa eine halbe Stunde später, als die Lösung keine große Neigung zur spontanen Erwärmung mehr zeigte, begann ziemlich plötzlich eine ziemlich reichliche Abscheidung eines tief schwarzbraunen Pulvers, welches aber sicher nicht Isatosäureanhydridnatrium war, noch auch hiervon nachweisbare Mengen enthielt. Der Niederschlag war im wesentlichen durch Verunreinigungen dunkel gefärbtes Isatosäureanhydrid. Die Konzentration des Isatosäureanhydridnatriums, die bei diesem Versuche im günstigsten Falle hätte erreicht werden können, ist etwa

$$\frac{125 \text{ M-M}}{91{,}6 \text{ ccm}},$$

d. i. ca. 1,36-fach normal.

3. Darstellung der Anthranoylanthranilsäure (bzw. ihres Natriumsalzes) durch Erwärmen einer aus Phtalimid, Natriumhypochlorit und Natronlauge bereiteten Lösung.

Im vorhergehenden Abschnitt (S. 14 ff.) wurden bereits mehrere Versuche beschrieben, bei denen Anthranoylanthranil-

säure oder ihr Natriumsalz in geringer Menge als Nebenprodukt isoliert werden kann. In viel reichlicheren Mengen entsteht das Natriumsalz nach einem etwas abgeänderten Verfahren. Die aus diesem Verfahren in theoretischer Hinsicht zu ziehenden Schlüsse sind im theoretischen Teil (s. S. 5) bereits besprochen (Zerfall des primär gebildeten Isatosäureanhydridnatriums). In praktischer Hinsicht verdient hervorgehoben zu werden, daß dieses Verfahren wohl die billigste und bequemste Darstellungsmethode der Anthranoylanthranilsäure ist.[1])

Meist wurde in folgender Weise verfahren: Zunächst wird durch Einleiten von Chlor in 2-fach normale Natronlauge eine Lösung von 100 M-M Natriumhypochlorit und 20 M-M freiem Ätznatron bereitet (s. S. 10 und 14) und genau auf + 14° erwärmt. Diese Lösung wird in kleinen Portionen unter Umschütteln in eine auf − 3° abgekühlte Lösung von 100 M-M Phtalimid in 50 ccm 2,0-fach normaler Natronlauge im Laufe von etwa 7 Minuten eingetragen. Die Temperatur steigt langsam; die Farbe der Lösung bleibt zunächst unverändert. Nach Zugabe von etwa 80% der gesamten Hypochloritlauge ist die Lösung etwa + 20° warm, beginnt rotbraun zu werden, und erwärmt sich auf Zusatz der letzten Anteile der Hypochloritlauge rasch auf 45° bis 50°. Die jetzt dunkelrotbraune Lösung scheidet meist schon nach wenigen Minuten Isatosäureanhydrid ab (fast weißer Niederschlag; häufig glänzende Blättchen). Der Kolben wird nun aufs Dampfbad gestellt; das Isatosäureanhydrid geht bald in Lösung und unter heftiger Kohlensäureentwickelung entsteht in der Lösung anthranoylanthranilsaures Natrium. Man erwärmt bis zur völligen Beendigung der Kohlensäureentwickelung oder auch noch etwas länger (im ganzen etwa 2—3 Stunden lang). Man läßt die Lösung erkalten, zum Schluß in Eiswasser; hierbei kristallisiert aus der dunkelbraunen Lösung das meist braun gefärbte Natriumsalz der Anthranoylanthranilsäure aus. Nachdem es auf einer Büchnerschen Nutsche gesammelt und scharf abgepreßt ist, wird die Pumpe abgestellt und der Nieder-

[1]) Andere Darstellungsmethoden: Anschütz, Schmidt und Greiffenberg, Ber. 35, 3477 (1902); Hans Meyer, Ann. Chem. 351, 273 (1907); G. Schroeter, Ber. 40, 1618 (1907).

schlag auf der Nutsche mit wenig kaltem Wasser durchfeuchtet. Nach einiger Zeit saugt man die wäßrige Lösung, welche einen kleinen Teil des Natriumsalzes und einen sehr großen Teil der färbenden Verunreinigungen enthält, scharf ab und wiederholt nötigenfalls dieses Verfahren noch einige Male, bis das Salz auf der Nutsche nur noch schwach gefärbt ist. Dann löst man es vollständig in Wasser auf und fällt aus der Lösung die Anthranoylanthranilsäure mit Eisessig aus. Auch aus dem Waschwasser, mittels dessen man aus dem Natriumsalz die gefärbten Verunreinigungen ausgezogen hatte, kann man noch kleine Mengen hellgrau bis braun gefärbter Anthranoylanthranilsäure ausfällen. Reinigung der Säure durch Umkristallisieren s. S. 27.

Bei Verarbeitung von je 300 M-M Phtalimid (44,1 g) auf einmal wurden nach diesem Verfahren 50—62% der theoretischen Menge an roher Anthranoylanthranilsäure gewonnen. Bei Verarbeitung wesentlich größerer Substanzmengen (1000 M-M Phtalimid = 147 g) müssen offenbar besondere Vorsichtsmaßregeln (niedrigere Anfangstemperaturen) eingehalten werden, da die Versuche sonst leicht mißlingen. Bei solchen verunglückten Versuchen entsteht sofort eine reichliche weiße Fällung (Phtalimid oder Phtalylchlorimid?), die schnell braun wird und unter starker Selbsterwärmung und Gasentwickelung (stechender Geruch; Chlor oder Chlorstickstoff?) überkocht. Das Verfahren ist noch verbesserungsbedürftig; vielleicht empfiehlt sich eine andere Temperaturregulierung (anfangs längere Zeit bei ca. 0° halten) und Anwendung eines Rührwerks während der Kühlung.

Die hier beschriebene Darstellung der Anthranoylanthranilsäure ähnelt in ihrer Ausführung sehr der der Anthranilsäure aus Phtalimid, Natriumhypochlorit und Natronlauge.[1]) Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß man im letzteren Falle pro Molekül Phtalimid mindestens drei Moleküle Ätznatron anwenden muß, im ersteren Falle jedoch nur 1,2 Moleküle. Gerade diese große Ähnlichkeit der beiden Methoden legt die Vermutung nahe, daß H. Meyer

[1]) D. R. P. 55988. (Badische Anilin- und Soda-Fabrik.)

bei seiner ersten Versuchsreihe[1]) die Anthranoylanthranilsäure nach einem Verfahren gewonnen hat, welches von dem hier beschriebenen wohl nicht sehr abweicht.

Überläßt man die Phtalimid- und die Hypochloritlösung nach der Vereinigung nur so lange der spontanen Erwärmung, bis recht viel Isatosäureanhydrid auskristallisiert ist, und kühlt die Lösung, noch bevor die Kohlensäureentwickelung beginnt, möglichst schnell ab, so kann man unter Umständen Isatosäureanhydrid in qualitativ und quantitativ recht guter Ausbeute gewinnen (bis zu 40% der theoretischen Menge). Zur Darstellung des Isatosäureanhydrids möchte ich dieses Verfahren jedoch nicht empfehlen, denn es ist manchmal schwierig, den richtigen Moment zu erkennen, wo man mit der Kühlung beginnen muß. Beginnt man zu früh, abzukühlen, so sind sowohl Reaktionsverlauf wie die Endprodukte fast genau dieselben, wie sie im Abschnitt 2 (S. 14 ff.) beschrieben sind. Kühlt man zu spät, so entsteht unter Zersetzung eines Teiles des Isatosäureanhydrids anthranoylanthranilsaures Natrium. Der Reaktionsverlauf ähnelt dann also mehr dem im 3. Abschnitt beschriebenen (S. 21 ff.).

Isatosäureanhydrid,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.O\\ \cdot\\ NH.CO\end{matrix}\right., \quad \text{Mol.-Gew.: } 163{,}05.$$

Die bequemste, bisher beschriebene Methode zur Darstellung des Isatosäureanhydrids ist die Erdmannsche (Einwirkung von Phosgen auf anthranilsaures Natrium in kalter, sodaalkalischer Lösung). Unter Umständen kann mit dieser wohl auch eine der oben beschriebenen Methoden konkurrieren (s. z. B. S. 17 und 19). Bei der Darstellung des Isatosäureanhydrids ist möglichst hohe Reinheit (Farblosigkeit) des Rohproduktes anzustreben, da die dunkelfärbenden Verunreinigungen selbst durch wiederholtes Umkristallisieren oft nur unvollkommen und schwierig entfernt werden können. Es scheint, daß man durch Umkristallisieren aus siedendem Aceton geringe Mengen färbender Verunreinigungen schneller und besser entfernen kann, als durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol.

---

[1]) H. Meyer, Ber. 39, 1451 (1906).

1 g Isatosäureanhydrid erfordert zur klaren Lösung 30 bis 37 ccm siedenden absoluten Alkohol[1]); beim Erkalten kristallisiert 0,65 bis 0,78 g wieder aus. Wir haben wiederholt versucht, Isatosäureanhydrid in der Weise zu reinigen, daß wir es in einem kleinen Überschuß kalter, verdünnter Alkalilauge möglichst schnell lösten, filtrierten und aus dem Filtrat mit Salz- oder Essigsäure sofort wieder ausfällten. Das ausgefällte Isatosäureanhydrid erwies sich aber nicht wesentlich reiner, als das Ausgangsmaterial.

Zur Analyse wurde eine Substanzprobe verwendet, die nach dem auf S. 15—18 beschriebenen Verfahren gewonnen und aus absolutem Alkohol umkristallisiert worden war.

0,2715 g Substanz gaben 0,5844 g CO_2 und 0.0794 g H_2O.
0,2085 g Substanz gaben 16,60 ccm N bei 25,2° und 753,0 mm.

	Berechnet für $C_9H_5O_3N$:	Gefunden:
C	58,9	58,7 %
H	3,1	3,3 „
N	8,6	8,7 „.

Isatosäureanhydrid scheint aus alkoholischer Lösung je nach den Bedingungen in zwei verschiedenen Kristallformen auskristallisieren zu können. Aus langsam erkaltender Lösung scheiden sich in der Regel dicke Prismen oder derbe Tafeln aus, welche in Form eines schweren, glitzernden, meist schwach gelb gefärbten Kristallmehls schnell zu Boden sinken. Dies ist zweifellos die von Fock[2]) beschriebene monokline Form des Isatosäureanhydrids. Kühlt man jedoch eine heiß gesättigte alkoholische Isatosäureanhydridlösung schnell ab, so entsteht häufig zunächst ein Niederschlag von ganz anderem Aussehen: die Flüssigkeit verwandelt sich sehr schnell in einen Brei schneeweißer, silberglänzender, dünner Blättchen (gelegentlich rosettenartig zusammengewachsen). Läßt man diese Kristallabscheidung in ihrer Mutterlauge in geschlossenem Gefäß bei Zimmertemperatur stehen, so verwandelt sich der voluminöse Brei der silberglänzenden Blättchen im Laufe von 2—24 Stunden in die zuerst beschriebenen, derben, monoklinen Prismen und Tafeln. Auf den ersten Blick scheint die Menge

[1]) Stimmt mit Erdmanns Angabe (Ber. 32, 2165 [1899]) überein.
[2]) Bredt u. Hof, Fock, Ber. 33, 27 (1900).

der Prismen und Tafeln sehr viel kleiner zu sein als die der silberglänzenden Blättchen, aus welchen sie entstanden sind; dieser Unterschied ist aber wohl sicher nur durch die sehr verschiedene Größe des Kristallkorns bedingt. Es handelt sich hier offenbar um Dimorphie, denn man kann bei der Umwandlung der labilen Blättchen in die stabilen Prismen gelegentlich beobachten, daß in dem dicken Brei der Blättchen eine Höhlung entsteht, in welcher ein Kristall der stabilen Form liegt und durch Aufzehrung die Höhlung immer mehr vergrößert. Welcher von den beiden Kristallformen das aus der wäßrigen Lösung sich ausscheidende Isatosäureanhydrid angehört, ist noch unentschieden. Dem Aussehen nach könnte man vermuten, daß das nach dem Verfahren von S. 24 gewonnene Isatosäureanhydrid der labilen Form angehört.

Bei der Schmelzpunktsbesimmung zeigt das Isatosäureanhydrid je nach den Umständen sehr verschiedenes Verhalten. Erwärmt man mit nicht allzu großer Geschwindigkeit, so wird die Masse bei etwa 220° feucht und bleibt beim weiteren Erwärmen unverändert, selbst wenn man bis 290° erhitzt. Ein regelrechtes Schmelzen tritt hierbei also gar nicht ein, sondern nur ein partielles Zusammensintern ohne erkennbare Gasentwickelung. Erwärmt man jedoch den Apparat nur etwas schneller, so schmilzt die Substanz bei etwa 230° und wird durch die sofort einsetzende heftige Gasentwickelung im Röhrchen emporgetrieben. Die meist gelbe Schmelze ist aber nicht klar, sondern trüb, enthält also offenbar sehr hoch schmelzende Zersetzungs- oder Kondensationsprodukte des Isatosäureanhydrids. Dieselben Erscheinungen beobachtet man, wenn man das Röhrchen in das auf 235° bis 240° vorgewärmte Bad eintaucht.

Für die exakte Prüfung und Identifizierung des Isatosäureanhydrids ist die Prüfung auf Abwesenheit von Asche und die Untersuchung des Verhaltens gegen Alkalien und Säuren (dies. Journ. 79, 325) meist viel empfehlenswerter als die Schmelzpunktsbestimmung.

Anthranoylanthranilsäure, $NH_2 . C_6H_4 . CO . NH . C_6H_4 . CO_2H$.

Mol.-Gew.: 256,1.

Kleine Mengen Anthranoylanthranilsäure erhält man (zum Teil in Form des Natriumsalzes) meist in recht reiner Form bei den auf S. 15—17 beschriebenen Versuchen. Zur Darstellung größerer Mengen eignet sich das Verfahren von S. 21 ff. Auch bei dieser Substanz empfiehlt es sich, zunächst die Gewinnung eines möglichst reinen, farblosen Rohproduktes anzustreben (s. S. 23); denn auch hier ist die Entfernung dunkel gefärbter Verunreinigungen durch Umkristallisieren manchmal nicht leicht. Zum Umkristallisieren kleiner Substanzmengen eignet sich siedendes Benzol. Zur Trennung der Anthranoylanthranilsäure von anderen Substanzen und zur gleichzeitigen Reinigung der ersteren haben wir die häufig wiederholte Extraktion mit passend bemessenen Mengen siedenden Benzols gelegentlich mit Nutzen verwendet. Zum Umkristallisieren größerer Mengen der Säure eignet sich wegen seines größeren Lösungsvermögens siedender, verdünnter Alkohol besser als siedendes Benzol. 1,0 g reine Säure erfordert zur klaren Lösung etwa 340 ccm siedendes Benzol oder 33 bis 35 ccm siedenden, 50-volumprozent. Alkohol; beim Erkalten kristallisiert aus beiden Lösungen etwa 0,90 g wieder aus. Wenn die Säure nicht ganz rein ist, ist ihre Löslichkeit in siedendem Benzol meist wesentlich größer als oben angegeben. Geringe Mengen färbender Verunreinigungen können durch längeres Kochen der wäßrig-alkoholischen Lösung mit Tierkohle entfernt werden.

Zur Analyse diente eine Substanzprobe, die aus dem nach S. 15—17 gewonnenen Natriumsalz mittels Essigsäure gefällt und aus Benzol umkristallisiert worden war.

1. 0,2850 g Substanz gaben 0,6888 g CO_2 und 0,1192 g H_2O.
2. 0,1862 g Substanz gaben 17,62 ccm N bei 21,5° und 759,3 mm.
3. 0,1683 g Substanz gaben 16,30 ccm N bei 21,4° und 759,6 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N$:	Gefunden: 1.	2.	3.	
C	65,6	65,9	—	—	%
H	4,7	4,7	—	—	„
N	10,9	—	10,7	10,9	„.

Anthranoylanthranilsäure kristallisiert aus erkaltender, benzolischer Lösung in feinen Nadelbüscheln, die um so länger und dünner sind, je reiner die Säure ist; die reinsten Substanzproben sind fast rein weiß. Wenn die Säure etwas verunreinigt ist, kristallisiert sie aus Benzol in hellzitronengelben, kurzen, dicken Prismen. Daß die ganz reine Säure fast weiß erscheint, ist vielleicht nur eine Folge der wesentlich geringeren Prismendicke. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert die Säure in fast farblosen, glänzenden Nadeln. Die Säure schmilzt bei 202° zu einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit, die sehr langsam Gas entwickelt[1]); bei etwas höherer Temperatur wird die Gasentwickelung lebhafter.

In kaltem Wasser löst sich Anthranoylanthranilsäure fast gar nicht, in siedendem nur sehr wenig; aus der heiß gesättigten Lösung kristallisiert die Säure beim Erkalten in geringer Menge in Form eines weißen, flockigen Niederschlags aus. Die Säure löst sich in Äther bei Zimmertemperatur ziemlich leicht, hingegen ist sie nahezu unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform selbst in der Siedehitze; aus wenig siedendem, absolutem Alkohol läßt sie sich umkristallisieren (dünne Nädelchen). Die benzolische und die ätherische Lösung der Säure fluoresziert prachtvoll blau, die alkoholische hingegen gar nicht. Daß die Säure bei der Ausfällung aus der wäßrigen Lösung ihrer Salze unter Umständen zunächst amorph oder käsig ausfällt, bald aber krümelig und flockig wird, wurde früher bereits erwähnt (dies. Journ. 79, 305).

Anthranoylanthranilsäure löst sich in kalter, verdünnter Alkalilauge und in wäßrigem Ammoniak leicht; doch ist zu beachten, daß die Alkalisalze selbst in ziemlich verdünnter Alkalilauge auffallend schwer löslich sind. Legt man etwas fein pulverisierte Anthranoylanthranilsäure auf feuchtes, blaues Lackmuspapier, so wird dasselbe im Laufe einiger Minuten dort, wo die Substanz liegt, langsam rot. In kalter, überschüssiger Sodalösung löst sich die Säure beim Umschütteln schnell anf, aber ohne erkennbare Kohlensäureentwickelung,

[1]) Nach G. Schröter hauptsächlich Wasserabspaltung; vergl. Ber. 40, 1619 (1907).

also zunächst unter Bicarbonatbildung. Trägt man in kalte Sodalösung so viel Säure ein, daß ein Teil ungelöst bleibt, und erwärmt nun, so entsteht unter Kohlensäureentwickelung klare Lösung. In kalt gesättigter, überschüssiger Natriumbicarbonatlösung löst sich die Säure bei Zimmertemperatur nur sehr langsam und nur bei anhaltendem Schütteln.

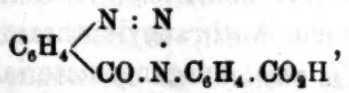
Anthranoylanthranilsäure kann unter bestimmten Bedingungen aus der kalten Lösung ihres Kaliumsalzes durch Kohlendioxyd, allerdings nur langsam und unvollständig, ausgefällt werden. 3 M-M Anthranoylanthranilsäure (0,77 g) wurden in der gerade notwendigen Menge Kalilauge gelöst und die Lösung auf 100 ccm verdünnt. In diese Lösung wurde Kohlendioxyd eingeleitet; im Verlauf der ersten Stunde fiel ein hellgelbbräunlicher, sandiger Niederschlag aus, dessen Menge nach insgesamt dreistündigem Einleiten von Kohlensäure nicht mehr zuzunehmen schien. Der abfiltrierte Niederschlag war aschefrei und erwies sich als reine Anthranoylanthranilsäure; seine Menge betrug 0,35 g = 45% des Ausgangsmaterials. Aus dem wäßrigen Filtrat wurde mittels Eisessig 0,36 g Anthranoylanthranilsäure gefällt, d. i. ca. 47% des Ausgangsmaterials. Wenn der Versuch in wesentlich konzentrierterer Lösung ausgeführt wird (Volumen nur ca. 20 statt 100 ccm), so fällt etwa ebenso langsam ein Niederschlag aus, der viel Kalium enthält, und sich in kaltem Wasser teilweise, aber nicht völlig löst. Diese wäßrige Lösung scheidet auf Zusatz von Essigsäure Anthranoylanthranilsäure ab. Der durch Kohlendioxyd gefällte Niederschlag ist in diesem Falle also offenbar ein Gemisch von Anthranoylanthranilsäure und ihrem Kaliumsalz. Durch einstündiges Kochen mit überschüssiger Sodalösung scheint die Anthranoylanthranilsäure nicht merklich in Anthranilsäure gespalten zu werden. Nach fast vierstündigem Kochen mit überschüssiger, etwa 1,4-fach normaler Kalilauge konnte mehr als 36% des Ausgangsmaterials an unveränderter Säure zurückgewonnen werden.

Anthranoylanthranilsäure bildet mit Salzsäure ein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat. Säuert man eine passend verdünnte wäßrige Lösung des Natriumsalzes mit etwa 6-fach normaler Salzsäure vorsichtig an, so fällt zunächst die freie Anthranoylanthranilsäure aus, die sich jedoch im Überschuß

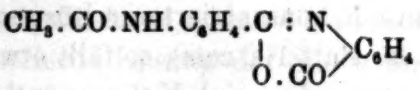
des Fällungsmittels leicht auflöst; setzt man nun noch mehr Salzsäure zu (wenn nötig konzentrierte Salzsäure), so kristallisiert das Chlorhydrat der Anthranoylanthranilsäure in weißen, dünnen Nädelchen aus.

Anthranoylanthranilsaures Natrium gibt in wäßriger Lösung, auch bei Gegenwart geringer Mengen überschüssigen Alkalis, mit überschüssiger Chlorkalklösung eine schön gelbbraune bis rostbraune Fällung; in sehr verdünnten Lösungen färbt sich die Flüssigkeit zunächst wie eine Eisenchloridlösung und scheidet erst im Laufe einiger Stunden den oben erwähnten Niederschlag ab. Farbe des Niederschlages und der Lösung ändert sich selbst bei mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur nicht mehr.

Zur Identifizierung der Anthranoylanthranilsäure eignet sich die Überführung in das N-Phenylorthocarbonsäure-phen-β-triazon[1]),



mittels salpetriger Säure oder in das Laktimon der Acetylanthranoylanthranilsäure[2]),



mittels überschüssigen Essigsäureanhydrids.

Anthranoylanthranilsaures Natrium,
$C_{14}H_{11}O_3N_2Na = 278{,}2.$

Mol.-Gewicht des kristallwasserhaltigen Salzes (2,5 Mol. H_2O) = 323,2.

Dieses Salz wurde, wie bereits erwähnt (s. S. 15—17) vollkommen rein als Endprodukt bei der Einwirkung von gekühlter alkalischer Phtalimidlösung auf ebenfalls gekühlte Natriumhypochloritlösung erhalten. Die in den folgenden Zeilen mitgeteilten Analysen sind mit Salzproben dieser Provenienz ausgeführt worden. Das für die Analyse im nicht evakuierten Exsikkator über Kali getrocknete Salz war schneeweiß.

Der Kristallwassergehalt des Salzes beträgt 2,5 Moleküle und ergibt sich aus den Analysen. Er wurde durch Trocknen

[1]) H. Meyer, Ann. Chem. **351**, 270, 278 (1907).
[2]) Ber. **40**, 997 (1907).

im V. Meyerschen Toluolbade bei 107° bestimmt; meist war nach ca. 8-stündigem Erwärmen Gewichtskonstanz eingetreten.

1. 0,2998 g Substanz gaben 22,20 ccm N bei 19,2° und 757,6 mm.
2. 0,3080 g Substanz gaben 0,0686 g Na_2SO_4.
3. 0,3030 g Substanz gaben 0,0668 g Na_2SO_4.
4. 0,4210 g Substanz gaben 0,0604 g H_2O ab.
5. 0,6176 g Substanz gaben 0,0860 g H_2O ab.
6. 1,1484 g Substanz gaben 0,1602 g H_2O ab.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N_2Na + 2{,}5H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.	6.	
N	8,7	8,4	—	—	—	—	—	%
Na	7,1	—	7,2	7,2	—	—	—	„
H_2O	13,9	—	—	—	14,4	13,9	14,0	„.

Das kristallwasserhaltige Natriumsalz kann ferner sehr leicht in der Weise dargestellt werden, daß man reine Anthranoylanthranilsäure in überschüssiger, etwa 10-prozent. Sodalösung (etwa 10 ccm pro 1 g Säure) unter Erwärmen auflöst und dann erkalten läßt. Das in Form eines dicken, weißen Breies abgeschiedene Natriumsalz wird scharf abgesaugt, zwischen gehärtetem Filtrierpapier möglichst trocken gepreßt, und im nicht evakuierten Exsikkator über Ätznatron bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; letztere wird in wenigen Tagen erreicht. Auch das so bereitete Salz enthält 2,5 Moleküle Kristallwasser, wie folgende Analysen zeigen.

1. 0,8630 g exsikkatortrockenes Salz verloren im Toluolbad 0,1208 g.
2. 0,5732 g kristallwasserfreies Salz gaben 0,1544 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N_2Na + 2{,}5H_2O$:	Gefunden:
H_2O	13,9	13,9 %.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3N_2Na$:	Gefunden:
Na	8,3	8,7 %.

Das kristallwasserhaltige anthranoylanthranilsaure Natrium kristallisiert in schneeweißen, feinen Nadeln. Bei 20° bis 25° erfordert 1 g des Salzes zur klaren Lösung etwa 12—13 ccm Wasser; auch in kaltem, absolutem und 93-prozent. Alkohol löst es sich bemerkenswerter Weise recht leicht auf. Aus der wäßrigen Lösung fällt etwa 6-fach normale Natronlauge das Natriumsalz als dicken weißen Brei aus. Das weiße Salz zeigt einen schwachen blauvioletten Schimmer, ähnlich der Fluoreszenz des Dihydrocollidindicarbonsäureesters. Ob es sich bei dem

Natriumsalz um Fluoreszenz handelt, mag dahingestellt bleiben. Dieser Schimmer wurde nicht deutlicher oder stärker, als das Salz mit dem Licht der Uviollampe bestrahlt wurde.

Kalium- und Baryumsalz.

Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht, in verdünnter Kalilauge schwer löslich. Aus einer warm bereiteten Lösung von 5 M-M Anthranoylanthranilsäure (1,28 g) in 50 ccm 1,5-fach normaler Kalilauge scheidet sich beim Erkalten ein großer Teil des Kaliumsalzes in Form eines dichten, weißen Schwammes feiner Nadeln aus, der die ganze Masse breiartig erfüllt. Aus der klaren, wäßrigen Lösung wird das Kaliumsalz durch etwa 5-fach normale Kalilauge als dicker, weißer Brei gefällt, welcher kaum kristallinische Struktur erkennen läßt (gerade so wie beim Natriumsalz).

Das Baryumsalz ist viel weniger löslich, als das Natriumsalz. Versetzt man eine verdünnte Lösung des letzteren mit Chlorbaryumlösung, so kristallisiert das anthranoylanthranilsaure Baryum entweder als weiße, flockige Fällung oder in Form glitzernder, teilweise büschelartig zusammengewachsener, farbloser Prismen aus. Ob dieselben blaue Fluoreszenz besitzen, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Anthranoylanthranilsaures Kupfer, $C_{28}H_{22}O_6N_4Cu = 573{,}9$.

2,0 g reines Natriumsalz wurde in möglichst wenig Wasser in der Kälte gelöst, filtriert und mit einer bei ca. 45° bis 50° gesättigten Kupferacetatlösung im Überschuß versetzt, wobei die Abscheidung eines hellgrünen, sandigen Niederschlags begann, der nach einigen Tagen grobkörnig wurde (unter dem Mikroskop kleine grüne Warzen oder Kugeln). Der Niederschlag wurde abfiltriert, scharf abgesaugt und an der Luft getrocknet. Ausbeute 1,64 g (89% der theoretischen Menge). Der Kristallwassergehalt wurde bestimmt, indem das Salz erst im Vakuumexsikkator über Kali und dann im V. Meyerschen Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Das Kupfersalz ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Die Versuchsresultate machen es wahrscheinlich, daß das Kupfersalz ein Molekül Kristallwasser enthält, welches etwa

zur Hälfte durch 1—2tägiges Stehen im Vakuumexsikkator entfernt werden kann; der Rest wird bei 100° bis 110° (Viktor Meyersches Toluolbad) etwa in 10—12 Stunden abgegeben. Die so ermittelten Gewichtsverluste ergeben in Summa etwas mehr, als einem Moleküle Kristallwasser entspricht, doch ist die Übereinstimmung als befriedigend zu betrachten, denn es handelt sich hier um ein Salz von außerordentlich hohem Molekulargewicht und eine scharfe Unterscheidung zwischen adhärierender Feuchtigkeit und Kristallwasser ist hier nicht leicht möglich.

1. 0,4413 g Substanz verloren insgesamt 0,0143 g.
2. 1,0825 g Substanz verloren im Exsikkator 0,0201 g und dann im Toluolbad 0,0162 g, in Summa also 0,0363 g.
3. 1,1293 g Substanz verloren im Exsikkator 0,0150 g, und dann im Toluolbad 0,0234 g, in Summa also 0,0384 g.
4. 1,1433 g Substanz verloren im Exsikkator 0,0209 g, und dann im Toluolbad 0,0246 g, in Summa 0,0455 g.

Berechnet für		Gefunden:			
$C_{28}H_{22}O_6N_4Cu + H_2O$:		1.	2.	3.	4.
½ Mol. H_2O (Exsikk.)	1,5	—	1,9	1,3	1,8 %
½ Mol. H_2O (Toluolb.)	1,5	—	1,5	2,1	2,2 „
insgesamt	3,0	3,2	3,4	3,4	4,0 „ .

0,5508 g des im Toluolbad getrockneten Salzes gaben 0,0756 g CuO.

Berechnet für $C_{28}H_{22}O_6N_4Cu$:	Gefunden:
Cu 11,1	11,0 %.

In kristallwasserfreier Form entsteht das Kupfersalz, wenn man zu einer nahezu siedenden, alkoholischen Lösung der Anthranoylanthranilsäure eine etwa 90° warme wäßrige Kupferacetatlösung im geringen Überschuß setzt. Das Kupfersalz scheidet sich sofort in grasgrünen, sehr kleinen, feinen Nadelbüscheln ab. Dieselben verlieren nach dem Trockenpressen zwischen gehärtetem Filtrierpapier im Exsikkator über Kali nur etwa 0,2 % an Gewicht und erweisen sich dann auch im Toluolbad als gewichtskonstant.

Meinen Privatassistenten, Herrn Dr. E. Wünsch und Herrn Dr. Fr. Köhler, danke ich bestens für ihre tatkräftige Hilfe bei dieser Arbeit.

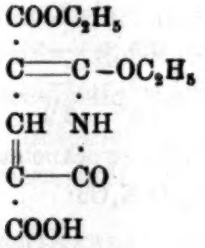
Zur Konstitution der Imidprodukte aus Äthoxylcumalindicarbonsäureester mit Ammoniak und Alkylaminen;

von

Max Guthzeit und **Hermann Eyssen**.[1])

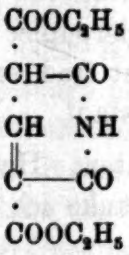
(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.)

Im Jahre 1889 stellten Guthzeit[2]) und Dressel durch Einwirkung von verdünnter wäßriger Ammoniaklösung auf den 6-Äthoxylcumalin-3,5-dicarbonsäureäthylester ein Pyridinderivat her, dessen Konstitution als 6-Äthoxyl-2-oxypyridin-3,5-dicarbonestersäure:



sicher nachgewiesen wurde.

Im Anschluß an diese Studien führten Versuche der Einwirkung von Ammoniakgas auf eine benzolische Lösung des Äthoxylcumalinsäureesters zu einem neuen, bei 178° schmelzenden Körper, der als Monimidodicarboxylglutaconsäureester:[3])

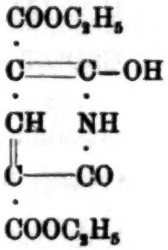


aufgefaßt wurde.

---

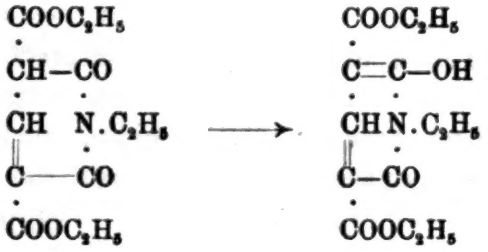
[1]) Inaug.-Dissert. 1908. [2]) Ann. Chem. 262, 89.
[3]) M. Guthzeit, Ber. 26, 2795 (1893).

Für diese Anschauung erschien wesentlich maßgebend die interessante Beobachtung seiner leichten Umwandelbarkeit in eine isomere Verbindung, deren Eigenschaften zweifellos die eines Dioxypyridindicarbonsäureesters:

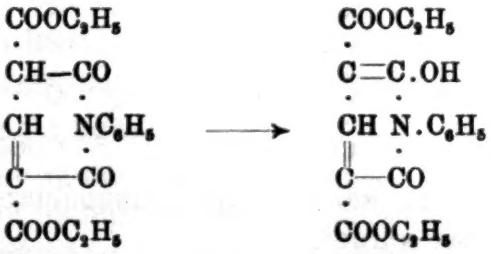


waren.

Gleichartige Einwirkungen von Äthylamin[1]), sowie von Anilin[1]) auf Äthoxylcumalindicarbonsäureester gaben Resultate, die, in bester Übereinstimmung mit den vorgenannten Versuchen, zu Körpern führten, welchen die Konstitutionsformeln:



und



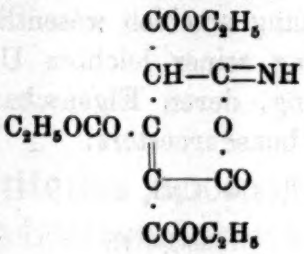
beigelegt wurden.

Da veröffentlichte im Jahre 1901 G. Errera[2]) eine Abhandlung, in der unter anderem über die Darstellung einer Verbindung berichtet und ihr die Bezeichnung als Isoimidodicarboxylaconitsäureester:

---

[1]) M. Guthzeit, E. Haussmann u. G. Band, Ann. Chem. 285, 61 u. 108 (1895).

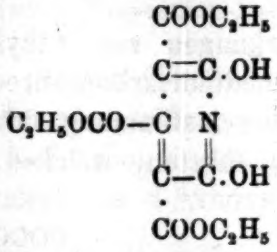
[2]) Ber. 34, 3701.



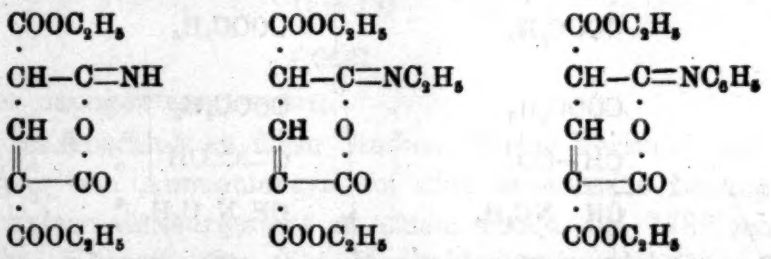
zuerteilt wurde.

Ihre Eigenschaften, insbesondere die Beobachtung des leichten Überganges beim Kochen in alkoholischer Lösung in

Dioxy-β-carbocinchomeronsäureester:



veranlaßten Errera die Meinung auszusprechen, daß diese Verhältnisse darauf hindeuteten, in den vorgenannten Ammoniak- und Aminderivaten nicht Imido-, sondern auch Isoimidoverbindungen zu sehen, denen hiernach die Konstitutionen



zukommen müßten, während die Umwandlungsprodukte ihre Formeln behalten würden.

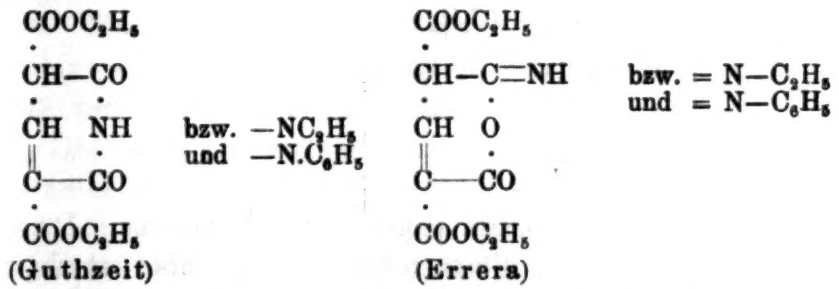
Bei der nicht zu leugnenden Berechtigung der gemachten Einwände, die eine starke Stütze hatten in den inzwischen erschienenen interessanten Arbeiten von Hoogewerff[1]) und van Dorp über Isoimide, schien es angezeigt, die chemische Natur der fraglichen Verbindungen nochmals durchzustudieren, um möglichste Klarheit über ihre Konstitutionen zu gewinnen.

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. **11**, 84 (1892); **12**, 12 (1893); **13**, 93 (1894); **14**, 252 (1895).

Es sei nun gleich hier antecipando erwähnt — wir kommen am Schlusse der Abhandlung noch näher darauf zu sprechen —, daß wir uns auf Grund der neu erhaltenen Resultate auch zu der Ansicht Erreras gezwungen fühlen, wenngleich manche Reaktionsverhältnisse, darunter besonders die Entstehungsweise der Primärprodukte im Sinne der Isoimidkonstitutionen, noch recht willkürliche Annahmen notwendig machen.

Nach vielfachen Vorversuchen, die sich auf das Erproben von Reaktionen bezogen, deren Verlauf am aussichtsreichsten zur Entscheidung zwischen der vorherrschenden Imid- oder Lacton-Natur — entsprechend den beiden fraglichen Formelbildern:



(Guthzeit) (Errera)

verwertbar erschien, wurde das folgende Arbeitsprogramm eingehalten:

I. Neubearbeitung des Ammoniak-Produktes.
II. Neubearbeitung des Äthylamin-Produktes.
III. Neubearbeitung des Anilin-Produktes.

Behandlungen:

a) mit verdünnter Natronlauge,
b) mit verdünnter Ammoniaklösung,
c) mit wäßriger Äthylaminlösung,
d) mit alkoholischen und ätherischen Basenlösungen,
e) mit Anilin.

IV. Anhangsweise: Behandlung von Erreras Isoimidodicarboxylaconitsäureester
f) mit Anilin.

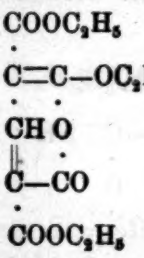
Experimenteller Teil.

Über die Gewinnung des Ausgangsmateriales sei kurz noch folgendes erwähnt.

Der Natriumdicarboxylglutaconsäureester wurde nach den Angaben Coutelles[1]) hergestellt und ebenfalls die Ausbeute von 40,6 % der Theorie an doppelt umkristallisierter Verbindung erreicht.

Die Abscheidung des freien Esters geschah nach Guthzeit[2]) und Dressel und die weitere Verarbeitung auf

6-Äthoxylcumalin-3,5-dicarbonsäureester,



, Schmelzp. 94°—95°,

wesentlich nach dem ebenda angegebenen Verfahren. Da die Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen aber stark die Ausbeuten beeinflussen, so seien dieselben hier nochmals mit einigen Ergänzungen beschrieben.

30 g Dicarboxylglutaconsäureester werden bei 15 mm Druck schnell mit fächelnder Flamme auf 200° erhitzt und dann wird von 5 zu 5 Minuten (bei in die Flüssigkeit eintauchendem Thermometer) die Temperatur um je 5° bis auf 230° gesteigert. Alsdann gießt man den madeirafarbigen Inhalt des Erhitzungsgefäßes noch heiß in eine Porzellanschale, worin das Öl in einigen Stunden im Exsikkator zu einem harten Kristallkuchen erstarrt. Hierauf preßt man die Masse unter Zerreiben in möglichster dünner Schicht mehrere Stunden lang zwischen Tonplatten. Zur weiteren Reinigung rührt man nun das schon viel heller gewordene Produkt mit ca. 50 ccm alkoholfreiem, eisgekühltem Äther sorgfältig an, filtriert auf einer Saugplatte ab. Die trockene, ganz schwach hellgelbe Masse muß den Schmelzp. 94°—95° haben und darf

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 49—100.
[2]) Ber. 22, 1414 (1889).

mit ätherischem Eisenchlorid keine Färbung mehr geben; andernfalls ist das Auswaschen mit Äther zu wiederholen. Die Ausbeute betrug durchschnittlich ca. 60 % der Theorie.

Zur Darstellung des Ammoniakprodukts, $C_{11}H_{13}O_6N$, vom Schmelzp. 178°.

In Befolgung der früheren[1]) Vorschrift, der aus den neu gemachten Erfahrungen noch einige Zusätze zu machen sind, gestaltet sich die Darstellung so, daß beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine 5-prozentige benzolische Lösung des Äthoxylcumalindicarbonsäureesters sofort ein hellgelber voluminöser Niederschlag auszufallen beginnt. Wenn seine Menge nicht mehr zunimmt, saugt man ihn ab und wäscht zur Entfernung des anhaftenden Benzols mit Aceton nach. Man löst nun aus heißem Aceton um und erhält das Produkt als blendend weiße, asbestartige Masse in einer Ausbeute von ca. 65 % der Theorie.

Die (a. a. O.) angegebenen Eigenschaften, insbesondere der unter bestimmten Bedingungen zu beobachtende doppelte Schmelzp. 178° und 199°, sowie eine Nachprüfung der Löslichkeitsverhältnisse stimmten mit den früheren Angaben. Da noch einige neue Lösungsmittel versucht wurden, so seien die Resultate nochmals tabellarisch zusammengestellt:

Aceton	bei Zimmertemperatur		1 : 175
Chloroform	„	„	1 : 254
Eisessig	„	„	1 : 277
Methylalkohol	„	„	1 : 410
Äthylalkohol	„	„	1 : 878
Äther	„	„	1 : 2200
Benzol	„	„	1 : 3200
Schwefelkohlenstoff	„	„	unlöslich
Tetrachlorkohlenstoff	„	„	„
Äthylenbromid	„	„	„

Kontrollversuche über die Umlagerungsfähigkeit des 178°-Körpers in den isomeren α-Keto-α′-Oxydihydropyridin-Δ-3,5-ββ-dicarbonsäureester (Schmelzp. 199°).

Im allgemeinen wurden auch hier die (a. a. O.) gemachten Beobachtungen bestätigt gefunden, aber noch einige ergänzende Versuche angestellt.

[1]) M. Guthzeit, Ber. 26, 2796 (1893).

Die Umwandlung vollzieht sich am leichtesten beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Imids und kann verfolgt werden durch die auftretende Rotviolettfärbung mit einer weingeistigen Eisenchloridlösung und die total anderen Lösungseigenschaften[1]) des neuen Produkts, welche eine Trennung leicht bewerkstelligen lassen. Bei Zimmertemperatur macht sich die Eisenchloridfärbung in alkoholischer Lösung erst nach ca. einer Woche bemerkbar; tiefe Rotviolettfärbung tritt erst nach 2—3 Wochen ein. Zugleich wurde die Beobachtung gemacht, daß in mit sorgfältig getrocknetem Salzsäuregas gesättigtem Alkohol auch nach dieser Zeit noch keine Rotfärbung eingetreten war. Einstündiges Erhitzen der Verbindung mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylalkohol und Eisessig ergab nur bei den beiden letzteren entstandene Umlagerung.

Weitere Versuche zur Aufklärung der Natur des Esters (Schmelzp. 178°).

1. Gegenüber Methyljodid blieb er vollständig unverändert.

2. Ebenso konnte beim Zusammenstehenlassen mit einer Chloroform-Bromlösung keine Einwirkung festgestellt werden.

3. Ein Reduktionsversuch mit Eisessig und Zinkstaub (2 g Ester mit 100 g Eisessig und 10 g Zinkstaub circa 14 Stunden lang erhitzt) führte nur zur Konstatierung des entstandenen Umlagerungsprodukts (Schmelzp. 199°).

4. Verseifungsversuche mit Salzsäure waren früher (a. a. O.) schon mehrfach angestellt worden, ohne Gewinnung faßbarer Produkte, daher wurden die Versuche nicht wiederholt.

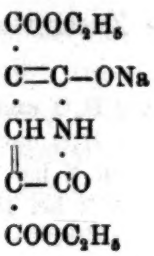
5. Dagegen war die starke Angreifbarkeit von alkalischen Mitteln, auch unter den mildesten Einwirkungsbedingungen, schon damals aufgefallen, und daher wurde zu einem näheren Studium dieser Reaktionen übergegangen.

Einwirkung von 0,5-prozent. alkoholischer Natronlauge.

Unter diesen Umständen wird schon nach einstündigem Zusammenstehenlassen das schwer lösliche Natriumsalz des Umlagerungsproduktes:

---

[1]) Ber. 26, 2802.

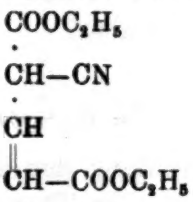


erhalten.

Einwirkung von 0,5-prozent. Natronlauge bei Zimmertemperatur.

Die Entstehung eines dickflüssigen gelben Öles war schon (a. a. O.) beobachtet worden, nun konnte die für die Konstitution des Ausgangsmateriales bedeutungsvolle Tatsache festgestellt werden, daß dieses ölige Produkt als

Cyanglutaconsäureester,



anzusehen ist.

10 g des 178°-Körpers werden mit 310 ccm einer halbprozent. Natronlauge (entsprechend 1 Mol. NaOH = 1 Mol. Ester) zweckmäßig in einem Mischcylinder kräftig durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit ist fast alles in Lösung gegangen. Nun filtriert man vom gebliebenen Rückstand, der der unveränderter Ester ist, ab und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei eine schwache, aber andauernde Kohlensäureentwicklung zu beobachten ist. Es setzt sich bald ein Öl ab, das mit Äther der sauren Flüssigkeit entzogen wird. Nach Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein mit geringer Menge weißer Flocken durchsetztes schwach gelbes Öl. Durch Zufügen von Benzol, Abfiltrieren und bei eventueller Wiederholung dieser Behandlung erhält man dann ein ganz klares, sehr dickflüssiges gelbes Öl aus dem abgedunsteten Benzol. Die abfiltrierten Flocken erwiesen sich als unveränderter Ester.

Die Analyse des sorgfältig getrockneten Öles lieferte gut

stimmende Werte auf die Zusammensetzung eines Cyanglutaconsäureesters.

1. 0,1807 g gaben 0,0966 g H_2O und 0,3781 g CO_2.
2. 0,1725 g gaben 0,0934 g H_2O und 0,3603 g CO_2.
3. 0,2592 g gaben 14,05 ccm N bei 15° und 764 mm.
4. 0,1715 g gaben 9,85 ccm N bei 18° und 768 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N$:	Gefunden: 1.	2.	3.	3.
C	56,83	57,07	56,96	—	— %
H	6,22	5,98	6,06	—	— „
N	6,65	—	—	6,45	6,80 „.

Außer den oben genannten Eigenschaften besitzt das Öl einen auffallend bitteren Geschmack. Mit Eisenchlorid gibt es eine karmoisinrote Färbung. In der Hitze ist es leicht zersetzlich und daher unter keinen Umständen destillierbar. In Natriumcarbonat ist es unlöslich, in Alkalilauge zwar löslich, aber anscheinend auch bald verändert und ein faßbares Zersetzungsprodukt nicht gewinnbar.

Gemäß der Gleichung:

$$C_{11}H_{13}O_6N + H_2O \longrightarrow C_{10}H_{13}O_4N + CO_2 + H_2O$$

kann bei steter Neubehandlung des zurückgewonnenen Esters die Ausbeute bis auf 90 % der Theorie gebracht werden.

Der Konstitutionsbeweis geht aus den nachstehend beschriebenen Versuchen hervor.

Natriumcyanglutaconsäureester.

5 g des erhaltenen Öles werden mit der molekularen Menge Natriumäthylat (bereitet aus 0,5 g Na in 15 ccm Alkohol) zusammengebracht: hierbei entsteht eine tiefgelbe Lösung, aus der nach Zusatz von viel Äther ein hellgelber flockiger Niederschlag ausfällt. Von der abgesetzten Natriumverbindung wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen und mit einem Gemisch von $^3/_5$ Äther und $^2/_5$ Alkohol digeriert. Alsdann bringt man einen Teil des Rückstandes in einen gewogenen Platintiegel, läßt im Vakuum über Schwefelsäure gut trocknen und wägt möglichst schnell.

Beim Abrauchen mit Schwefelsäure gaben 0,2085 g 0,0627 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4NNa$:	Gefunden:
Na	9,88	9,75 %.

Die Natriumverbindung ist leicht löslich in Alkohol und in Wasser. Mit Säuren gibt sie den Cyanglutaconsäureester zurück. In wäßriger Lösung erhält man mit Kupfersalzen einen olivengrünen bis braunen, mit Silbersalzlösung einen weißen, sich rasch bräunenden, mit Quecksilberoxydlösung einen schwarzen und mit Baryum- und Bleisalzlösungen weiße Niederschläge.

Dargestellt und untersucht wurde noch die

Kupferverbindung.

Der mit Kupfersulfat erhaltene Niederschlag löste sich in Methylalkohol mit dunkelgrüner Farbe und hinterließ aus der eingedunsteten Lösung die Kupferverbindung in etwas schmierigem Zustande, die aber beim Behandeln mit Äther und nach dem Trocknen im Vakuum die Beschaffenheit eines braunen Pulvers annahm, das den erwarteten Kupfergehalt hatte.

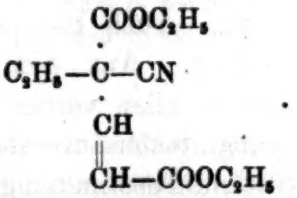
0,0290 g gaben 0,0047 g CuO.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4N.Cu/2$:	Gefunden:
Cu	13,15	12,95 %.

Außer in Methylalkohol war die Verbindung auch in Äthylalkohol leicht löslich, schwerer in Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Äther.

Als Cyanglutaconsäureester mußte die Verbindung auch ein durch Alkyle substituierbares Wasserstoffatom enthalten und dementsprechend gelang auch die Darstellung eines

Äthylcyanglutaconsäureesters,



5 g Öl wurden mit einer Mischung von 0,6 g Na in 15 ccm Alkohol zusammengebracht und nach Zusatz von 5 g Jodäthyl 4 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Nun wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Auswaschen der ätherischen Schicht bis

zum Verschwinden der Jodreaktion und nach Verdunsten des Äthers hinterblieben mit Öl durchtränkte Kristallnädelchen. Diese wurden auf einem Tonteller von Öl befreit und dann aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert. Die Ausscheidung bildete nun eine glaswollähnliche Masse vom Schmelzpunkt 79° und lieferte stimmende Analysenwerte.

1. 0,1531 g gaben 0,0984 g H_2O und 0,3384 g CO_2.
2. 0,1455 g gaben 7,25 ccm N bei 13° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}O_4N$:	Gefunden: 1.	2.
C	60,20	60,28	— %
H	7,18	7,19	— „
N	5,87	—	5,95 „.

Weingeistige Eisenchloridlösung gibt in der Esterlösung keine Färbung.

Verseifungsversuche des Cyanglutaconsäureesters mit sauern Mitteln wurden unter den verschiedensten Bedingungen angestellt, gaben aber alle nur unklare Resultate, vermutlich führten sie zu leicht veränderlichen Oxypyridinderivaten.

Auch mißlangen alle dahinzielenden Versuche, aus dem 178°-Körper bei der Reaktion mit $^1/_2$-prozent. Alkalilauge faßbare Zwischenprodukte vor der Entstehung des Cyanglutaconsäureesters zu gewinnen. Dagegen führte die

Einwirkung von wäßriger Ammoniaklösung ebenfalls zum Cyanglutaconsäureester.

6 g Imidverbindung wurden mit 200 ccm 2 n/1-wäßriger Ammoniaklösung etwa 2 Stunden lang kräftig durchgeschüttelt, dann von etwas ungelöst gebliebener Substanz abfiltriert, angesäuert und ausgeäthert. Auch hier war geringe Kohlensäureentwicklung bemerkbar. Aus dem verdunsteten Äther hinterblieb dann wieder mit allen vorher konstatierten Eigenschaften der ölige Cyanglutaconsäureester, dessen Vorliegen überdies durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt wurde.

0,1473 g gaben 8,5 ccm N bei 14° und 762 mm.

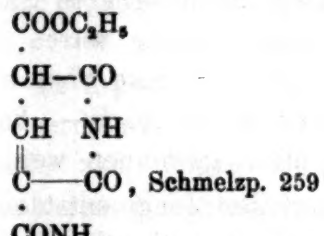
	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N$:	Gefunden:
N	6,63	6,87 %.

Die Ausbeute betrug 2,5 g. Der Verlauf der Reaktion entsprach durchaus dem der Einwirkung mit verdünnter Natronlauge.

Andere Produkte ergab die

Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf den 178°-Körper:

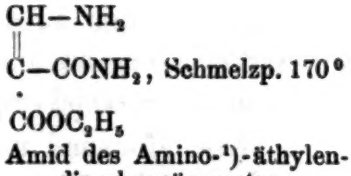
I.



Amid des Imidodicarboxyl-glutaconsäureester.

und

II.



Amid des Amino-[1])-äthylen-dicarbonsäureester.

5 g Esterimid wurden mit 200 ccm 2,5-prozent. alkoholischer Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur zwei Stunden lang geschüttelt und vom ungelösten Teil abfiltriert. Dieser Rückstand war kein unverändertes Imid, denn er löste sich in konzentrierter Salzsäure auf und ließ sich bei starker Verdünnung mit Wasser wieder abscheiden. Aus heißem Aceton umkristallisiert bildete er feine Nadeln mit dem Zersetzungspunkt 259°. Seine Menge betrug jedoch nur 0,65 g.

Die Analyse sprach für eine Verbindung, entstanden nach dem einfachen Vorgang:

$$C_{11}H_{16}O_6N + NH_3 \longrightarrow C_2H_5OH + C_9H_{10}O_5N_2,$$

der wir mit einigem Vorbehalt die Konstitutionsformel unter I. beilegen.

1. 0,0993 g gaben 0,0375 g H_2O und 0,1744 g CO_2.
2. 0,1173 g gaben 0,0418 g H_2O und 0,1947 g CO_2.
3. 0,1042 g gaben 11,3 ccm N bei 18,5° und 764 mm.
4. 0,1267 g gaben 13,9 ccm N bei 19° und 756 mm.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_5N_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	
C	47,75	47,90	47,54	—	—	%
H	4,46	4,22	4,19	—	—	„
N	12,42	—	—	12,77	12,76	„.

Der Körper löst sich leicht in Eisessig, jedoch nicht unverändert. Außer in Aceton und in Alkohol ist er in den

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1891, S. 743; 1892, S. 359; Ruhemann u. Morrell.

sonstigen üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung scheint Umlagerung einzutreten, denn erst jetzt gibt Eisenchlorid Rotfärbung. Außerdem wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daß er sich unverändert in Alkalilauge löste, doch konnten keine analisierbaren Salze erhalten werden. Zur näheren Charakterisierung waren die entstandenen Mengen zu gering. Hingewiesen mag aber hier schon werden, daß auch — wie weiter unten folgt — beim Äthyl- und Anilin-Imid analoge Produkte gewonnen werden.

Da dieses Monamid nur in sehr geringer Menge entstanden war, mußten sich in dem Filtrat (s. oben) noch die Hauptprodukte befinden.

Aus dem durch einen trockenen Luftstrom weggeblasenen Alkohol hinterblieb ein mit Kristallen durchsetztes Öl. Die Masse wurde auf Tonscherben gestrichen und die rückständigen Kristalle aus heißem Aceton umgelöst. Die Menge der Ausscheidung betrug 1,6 g, zeigte den Schmelzp. 170° und war ihren sonstigen Eigenschaften und der Analyse nach das schon bekannte Derivat des Aminoäthylendicarbonsäureesters (s. oben unter II.).

1. 0,1737 g gaben 0,1012 g H_2O und 0,2892 g CO_2.
2. 0,1180 g gaben 18 ccm N bei 16,5° und 760 mm.

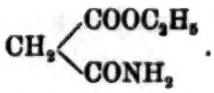
	Berechnet für $C_6H_{12}O_3N_2$:	Gefunden: 1.	2.	
C	45,52	45,41	—	%
H	6,38	6,52	—	„
N	17,78	—	17,99	„.

Durch Ausziehen des Tonscherbens mit Alkohol konnten ferner noch ca. 0,9 g eines öligen Produktes gewonnen werden, wovon eine Probe, mit Natronlauge erhitzt, Ammoniakgeruch gab und der Rest, mit Ammoniak nochmals behandelt, Malonamid (Schmelzp. 170°) lieferte, wie auch die Analyse zeigte.

1. 0,1526 g gaben 0,0804 g H_2O und 0,1976 g CO_2.
2. 0,1009 g gaben 23,6 ccm N bei 17° und 762 mm.

	Berechnet für $C_3H_6O_2N_2$:	Gefunden: 1.	2.	
C	35,24	35,33	—	%
H	5,93	5,89	—	„
N	27,49	—	27,60	„.

Hiernach war also das ölige Nebenprodukt zweifellos:



Einwirkungen von Äthylamin auf das Imid (Schmelzp. 178°).

a) Wäßriges Äthylamin.

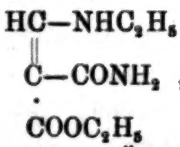
In 2-prozent. Lösung verhielt sich dieses Reagens genau wie verdünnte Natronlauge oder wie eine Ammoniaklösung und führte zum öligen Cyanglutaconsäureester, kontrolliert durch eine Stickstoffbestimmung.

0,1623 g gaben 9,5 ccm N bei 18° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N$:	Gefunden:
N	6,65	6,87 %

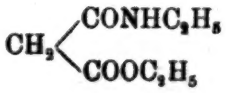
b) Ätherisches Äthylamin.

Produkte:



Monamid des β-Äthylamino-äthylen-α-dicarbonsäureester,

Schmelzp. 102° und



Monäthylamidomalonester (Öl).

2 g Imid wurden mit 20 g 2,5-prozent. ätherischer Äthylaminlösung (entsprechend 3 Mol. Äthylamin auf 1 Mol. Imid) unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Alsdann wurde von 0,2 g unangegriffenem Imid abfiltriert und der Äther verdunstet. Der Rückstand bildete eine mit Öl durchtränkte Kristallmasse. Zur Aufsaugung des Öles wurde diese auf einen Tonscherben gestrichen und die zurückgebliebene, nun trockene weiße Masse aus wenig Äther umkristallisiert, wobei sie sich in hübschen glasglänzenden, platten Doppelpyramiden ausschied, die den Schmelzpunkt 102° hatten. Die Analysenwerte weisen auf das oben genannte Äthylaminoäthylenderivat hin.

1. 0,1923 g gaben 0,1308 g H_2O und 0,3622 g CO_2.
2. 0,0997 g gaben 13 ccm N bei 19° und 765 mm.
3. 0,1132 g gaben 14,9 ccm N bei 22,5° und 764 mm.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_3N_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.	
C	51,55	51,37	—	—	%
H	7,58	7,61	—	—	„
N	15,07	—	15,58	15,28	„.

Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 0,6 g, d. i. 42% der Theorie. Weingeistige Eisenchloridlösung bleibt ungefärbt; Permanganat gibt die Reaktion auf doppelte Bindung. Durch mehrwöchentliches Zusammenstehenlassen mit konz. Ammoniaklösung zeigte sich eine Weiterspaltung der Substanz an durch die gelungene Isolierung des bei 170° schmelzenden Malonamids.

0,1203 g gaben 28,3 ccm N bei 17° und 758 mm.

	Berechnet für $C_3H_6O_2N_2$:	Gefunden:
N	27,49	27,61 %.

Aus dem mit Äther ausgezogenen Tonscherben konnten schließlich noch 0,7 g Öl erhalten werden, die durch Behandlung mit 33-prozent. alkoholischer Äthylaminlösung übergingen in das schon bekannte bei 148° bis 149° schmelzende Malonyläthylamid,

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CONHC_2H_5\\ \diagdown CONHC_2H_5\end{matrix}.$$

1. 0,1257 g gaben 0,0992 g H_2O und 0,2453 g CO_2.
2. 0,1070 g gaben 16,4 ccm N bei 16° und 754 mm.

	Berechnet für $C_7H_{14}O_2N_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	53,09	53,22	— %
H	8,93	8,83	— „
N	17,75	—	17,96 „.

Nach diesem Resultat darf man schließen, daß das Öl wesentlich aus Monäthylamidomalonester bestand.

c) Alkoholisches Äthylamin

in 2,5-prozent. Lösung hatte ebenfalls die gleiche Reaktionswirkung herbeigeführt, wie das aus der auch hier gelungenen Isolierung des obengenannten Produkts (Schmelzp. 102°) hervorging.

Einwirkung von Anilin auf das Imid (Schmelzp. 178°).

Produkte:

$$H-C.NHC_6H_5$$
$$\|$$
$$C-CONHC_6H_5,$$
$$COOC_2H_5$$

Schmelzp. 117° und $CH_2\begin{matrix}\diagup CONH_2\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}$ (?)

Öl.

Monanilid des β-Anilinoäthylen-α-dicarbonsäureester.

Diese Reaktion war schon von G. Band[1]) studiert worden und bestätigte eine Wiederholung des Versuches, daß schon beim einfachen Zusammenstehenlassen mit Anilin die Spaltung der Kohlenstoffkette eingetreten war unter Entstehung der obengenannten kristallinischen Substanz und eines Öles, welches durch Anilin bei hoher Temperatur leicht in Malonanilid (Schmelzp. 222°) überging.

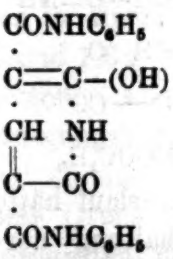
Versuche, mit Anilin bei 0° zu einem Additionsprodukt, als Zwischenbildung vor der Spaltung der Kohlenstoffkette, ähnlich wie beim Dicarboxylglutaconsäureester[2]), zu gelangen, führten hier nicht zum Ziel.

Ferner wurde zur Prüfung auf das Verhalten eines seiner Konstitution nach sicheren Imids gegen Anilin, um dadurch einen gewissen Rückschluß auf die fragliche Natur des 178°-Körpers ziehen zu können, Glutarsäureimid mit einem starken Überschuß von Anilin bei Zimmertemperatur etwa eine Woche lang stehen gelassen. Dieses Imid löste sich leicht auf, wurde aber ganz unverändert wieder zurückgewonnen.

Zur Vergleichung schien es dann auch noch von Interesse, das Verhalten des Umwandlungsprodukts vom 178°-Körper des α-Keto-α'-Oxydihydropyridin-Δ3,5-β,β'-dicarbonsäureesters gegen Anilin kennen zu lernen.

Bei Zimmertemperatur und bei 100° fand hier keine Einwirkung statt, aber mit siedendem Anilin konnte das erwartete

Dianilid dieser Verbindung,



erhalten werden. Aus Eisessig umkristallisiert, bildete es eine gelbe, sehr feinkristallinische Masse, deren Zersetzungspunkt gegen 298° lag. Eine Stickstoffbestimmung lieferte den entsprechenden Wert.

---

[1]) Ann. Chem. 285, 147 (1895).

[2]) M. Guthzeit, Ber. 30, 1757.

0,1857 g gaben 18,9 ccm N bei 15,5° und 768 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}O_4N_3$:	Gefunden:
N	12,06	12,17 %.

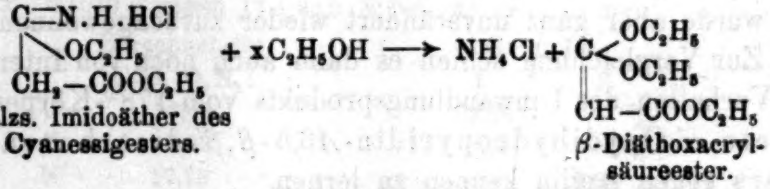
Bei kurzem Erhitzen mit Natronlauge löste sich die Substanz auf und nach dem Erkalten schied sich eine weiße, filzige Masse ab, deren Natriumgehalt für eine entstandene Mononatriumverbindung sprach.

0,0729 g gaben 0,0187 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_4N_3Na$:	Gefunden:
Na	6,2	6,09 %.

Prüfung auf die Isoimid-Natur des 178°-Körpers durch Einwirkung von Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol.

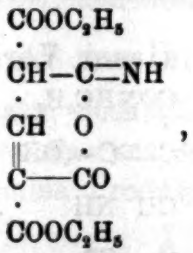
Reitter und Weindell[1]) gelang es, Imidoäther auf diese Art unter Abspaltung von Chloramonium zu zersetzen im Sinne des Formelschemas:



Salzs. Imidoäther des Cyanessigesters.

β-Diäthoxacrylsäureester.

So wäre es denkbar, daß bei dem Isoimidodicarboxylglutaconsäureester,



ein ähnlicher Zersetzungsverlauf hätte stattfinden können.

Unter genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen wurden 5 g der Verbindung in 100 ccm absoluten Alkohol gebracht und 3 Stunden lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches war aber kein Chlorammonium oder sonst ein neuentstandenes Produkt nachweisbar.

---

[1]) Ber. 40, 3358 (1907).

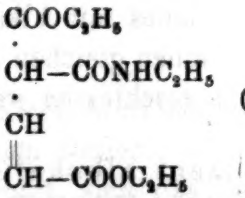
Konnte also auch hier keine Bestätigung der Isoimidformel erlangt werden, so wäre möglicherweise das Versagen der Reaktion auf das Vorliegen einer ringförmigen Konstitution zurückführbar.

II. Neue Versuche zur Aufklärung des Äthylamin-Einwirkungsproduktes $C_{13}H_{17}O_6N$ (Schmelzp. 123°) aus Äthoxylcumalindicarbonsäureester.

Die Darstellung des Ausgangsmateriales geschah nach der Vorschrift von E. Haussmann.[1]) Die dortigen Angaben konnten im wesentlichen bestätigt werden, nur bezüglich der Löslichkeit ist zu bemerken, daß die Äthylimidverbindung in kaltem Äther und in Alkohol doch ziemlich löslich ist, während sie in niedrig siedendem Petroläther auch fast unlöslich gefunden wurde. Die früher angegebene Ausbeute von 80% der Theorie wurde auch erreicht.

Einwirkung von 0,5-prozent. Natronlauge auf den 123°-Körper.

Produkt:



(Öl).

α-Monäthylamid des Isaconitsäureesters.

10 g Äthylimid wurden in einem großen Standzylinder mit einer Natronlauge (enthaltend 1,6 g NaOH in 320 ccm Wasser) zwei Stunden lang geschüttelt. Auch nach dieser Zeit waren ungelöst geblieben 5 g Ausgangskörper. Beim Ansäuern des Filtrats schied sich ein Öl ab und gleichzeitig machte sich in dem Schüttelzylinder etwas Druck (Kohlensäure!) bemerkbar. Nach Ausäthern und Verdunsten des Äthers hinterblieb ein hellbräunliches Öl, welches große Neigung zum Verfärben und zur schließlichen Abscheidung brauner Flocken (höchst wahrscheinlich durch Bildung leicht weiter oxydierbarer Oxypyridinkörper) zeigte. Durch diese Eigenschaft wurde die Ausbeute

[1]) Ann. Chem. 285, 85 (1895).

an dem öligen Produkt in analysenreinem Zustande sehr geschmälert und man mußte alle Operationen möglichst zu beschleunigen suchen. Die Analyse läßt aber kaum einen Zweifel zu über das Vorliegen der obigen Verbindung.

1. 0,1607 g gaben 0,0983 g H_2O und 0,3271 g CO_2.
2. 0,1545 g gaben 7,7 ccm N bei 21° und 767 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{19}O_5N$:	Gefunden: 1.	2.
C	55,98	55,51	— %
H	7,46	6,84	— „
N	5,46	—	5,84 „.

Die Bildung von reinen Salzen gelang nicht, es entstanden zwar mit Kupfersulfat Niederschläge, aber sie hatten wechselnde Zusammensetzung.

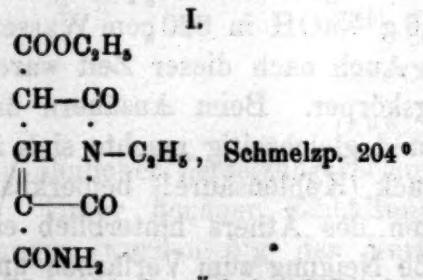
Die Einwirkung von 0,5-prozent. alkoholischer Natriumhydroxydlösung auf den 123°-Körper wurde nur qualitativ versucht, da sie aber auch nur zu öligen Produkten führte, nicht weiter verfolgt.

Auch bei der Einwirkung von wässeriger Ammoniaklösung wurde nur konstatiert, daß ein an der Luft leicht veränderliches Öl entstanden war, welches mit Alkalilauge Geruch nach Äthylamin gab, woraus auf einen gleichen Reaktionsverlauf wie bei der Natronhydratlösung geschlossen werden konnte.

Einwirkung von 2,5-prozent. alkoholischer Ammoniaklösung auf das Äthylimid (Schmelzp. 123°).

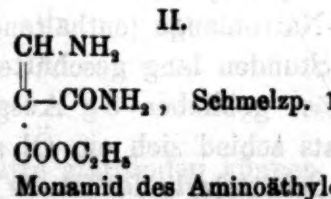
Produkte:

I.



Monamid des Äthylimidodicarboxylglutaconsäureesters.

II.



Monamid des Aminoäthylendicarbonsäureesters.

(Ruhemann und Morrell.)[1]

III. $CH_2\langle{}^{CONHC_2H_5}_{COOC_2H_5}$, (Öl)?.

[1]) Journ. Chem. Soc. 1891, S. 743.

5 g Substanz wurden mit 200 ccm 2,5-prozent. alkoholischer Ammoniaklösung geschüttelt und war nach 45 Minuten alles in Lösung gegangen. Nach dem Wegblasen des Alkohols und Ammoniaks durch einen trockenen Luftstrom hinterblieb eine hellgelbe Kristallmasse, eingebettet in ein dickes Öl. Dieses letztere wurde zum Aufsaugen gebracht durch Aufstreichen der Masse auf Ton. Den Rückstand kristallisierte man aus möglichst wenig Weingeist um, wobei sich ein Konglomerat sehr feiner Nädelchen und dann allmählig tafelförmige Kristalle ausschieden. Die Trennung dieser beiden Produkte gelang durch Behandlung mit gelinde erwärmtem Aceton, in welchem die Nädelchen viel schwerer löslich sich zeigten. Ihre Menge betrug übrigens nur ca. 0,3 g, die den Zersetzungspunkt von 204° hatten, aber schon von 190° an zunehmend sich rot färbten. Die Analyse stimmte für das Vorliegen von Produkt I.

1. 0,1395 g gaben 0,0658 g H_2O und 0,2643 g CO_2.
2. 0,1052 g gaben 10,3 ccm N bei 24° und 766 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_5N_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	51,92	51,67	— %
H	5,56	5,28	— „
N	11,05	—	11,34 „.

Weingeistige Eisenchloridlösung färbte die Lösung erst nach längerem Stehen rötlich. Gegenüber den gebräuchlichen Lösungsmitteln verhält sich das Amid sehr indifferent; aus warmem Alkohol kann es nahezu unverändert umkristallisiert werden.

Der Vorgang dieser Reaktion entspricht durchaus dem vorher beim Imid (Schmelzp. 178°) beschriebenen und in weiterer Anlogie damit konnten denn auch aus dem Acetonfiltrat, als andere Spaltungsstücke der Kohlenstoffkette des Ausgangsmateriales, das bei 170° schmelzende Produkt II in Form von tafelförmigen Kristallen (ca. 1,2 g) gefunden werden.

0,1052 g gaben 16,1 ccm N bei 20° und 763 mm.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
N	17,78	17,90 %.

Und weiter wurde in dem Öl (ca. 1,3 g), das durch Ausziehen der Tonunterlage mit Alkohol noch resultierte, die Anwesenheit des Äthylamidoesters,

$$CH_2\begin{cases}CONHC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases},$$

sehr wahrscheinlich gemacht, da es mit 33 prozent. alkoholischem Äthylamin die bei 149° schmelzenden Kristalle des

$$CH_2\begin{cases}CONHC_2H_5\\CONHC_2H_5\end{cases}$$

lieferte.

0,1305 g gaben 20,15 ccm N bei 22° und 761 mm.

	Berechnet für $C_7H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N	17,75	17,89 %.

Die Einwirkung von 2,5-prozent. ätherischem Äthylamin auf das Äthylimid (Schmelzp. 123°) führte nur zu öligen Produkten, die nicht weiter untersucht wurden, aber auch hier den Schluß zulassen, daß Spaltungserscheinungen eingetreten sind.

Der Nachweis für das gleiche Verhalten von ätherischem und noch kräftiger von reinem Anilin und die Entstehung des Monanilids vom β-Anilinoäthylen-α-dicarbonsäureester,

$$\begin{matrix}CH(NHC_6H_5)\\\|\\C—CONHC_6H_5\\|\\COOC_2H_5\end{matrix}, \quad \text{Schmelzp. } 117°,$$

ist schon früher von G. Band[1]) geliefert worden.

III. Neue Versuche zur Aufklärung des Anilin-Einwirkungsproduktes $C_{17}H_{17}O_6N$ (Schmelzp. 147°) aus Äthoxylcumalindicarbonsäureester.

Bei der Darstellung des Ausgangsmateriales wurde genau den Angaben G. Bands gefolgt und konnten diese voll bestätigt werden. Die Ausbeute aus 10 g Äthoxylcumalinsäureester und einer Mischung von 10 ccm Anilin in 50 cm Äther betrug 5,9 g (früher angegeben 5 g) und ist als beste Reinigungsmethode das Lösen in möglichst wenig Chloroform mit Ausfällung durch Äther zu betrachten.

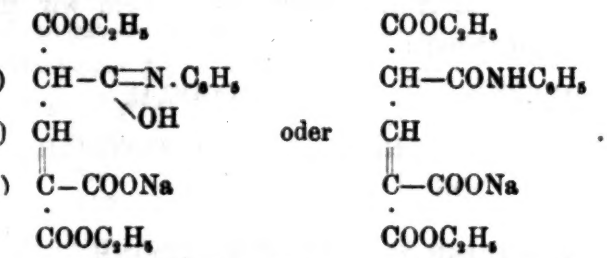
---

[1]) Ann. Chem. 285, 148 (1895).

[2]) Ebenda S. 108.

Einwirkung von 0,5-prozent. Natronlauge auf den 147°-Körper.

Produkt:



Natriumsalz des γ-Carbanilids des Dicarboxylglutacon-α-estersäure.

2 g Substanz wurden mit der molekularen Menge halbprozentiger Natronlauge (enthaltend 0,24 g NaOH) zwei Stunden lang geschüttelt, wobei sich die ungelöste Menge gelb färbte. Alsdann wurde abfiltriert und sofort das Filtrat angesäuert. Aus der sauren Flüssigkeit ließ sich durch Äther nur eine geringe Menge unveränderter Substanz zurückgewinnen. Der gelbe Rückstand wurde zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Ausgangsmaterial mit Chloroform geschüttelt, erwies sich aber darin ganz unlöslich. Die natriumhaltige Masse war auch in heißem Wasser so wenig löslich, daß es nicht gelang, andere Metallsalze herzustellen. Sie wurde daher im exsikkatortrocknen Zustande, in dem sie 1,85 g wog, zur Natriumbestimmung verwendet und ergab das Vorliegen eines Additionsproduktes von 1 Mol. NaOH.

1. 0,2639 g lieferten 0,0526 g Na_2SO_4.
2. 0,1683 g lieferten 0,0330 g Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_5N.Na$:	Gefunden: 1.	2.
Na	6,21	6,38	6,46 %.

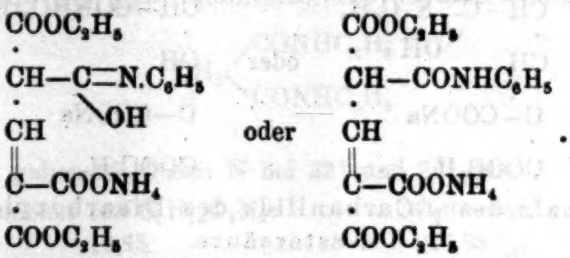
Mit konzentrierter Salzsäure wird glatt die ursprüngliche Verbindung zurückerhalten.

Irgend ein Spaltungsprodukt konnte in dem Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden.

Bei Anwendung von 10-prozent. überschüssiger Natronlauge nach 24-stündigem Zusammenstehenlassen wurde kein anderes Resultat erhalten und ebenso auch verhielt sich 0,5-prozent. alkoholische Natronlauge. Analog verlief auch die

Einwirkung von verdünnter wäßriger Ammoniaklösung,

unter Bildung eines Additionsprodukts, dem wir die Konstitutionsformeln beilegen:



Die Analysenwerte waren:

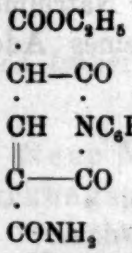
1. 0,1576 g gaben 10,3 ccm N bei 15,5° und 768 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}O_7N_2$:	Gefunden:
N	7,67	7,81 %.

Diese Ammoniumverbindung zeigt nahezu dieselben Eigenschaften wie die Natriumverbindung; sie ist in Wasser so gut wie unlöslich und gibt beim Ansäuern den 149°-Körper zurück.

Einwirkung von alkoholischer 2,5-prozent. Ammoniaklösung auf den 147°-Körper.

Produkte:



Monamid des Phenylimidodicarboxylglutaconsäureesters.

, Schmelzp. 271°, und

Malonanilid, Schmelzp. 222°.

5 g Substanz wurden mit 200 ccm alkoholischer 2,5-prozent. Ammoniaklösung geschüttelt. Nach $1^1/_2$ Stunden war alles in Lösung gegangen, aber nach einiger Zeit begannen sich feine Kristallnadeln abzuscheiden. Da nach 4 Stunden eine Zunahme der Kristallisation nicht mehr zu beobachten war, wurde abfiltriert und nochmals aus heißem Weingeist umgelöst. Beim Erkalten bildeten sich wieder hübsche nadelige Kristalle, deren Zersetzungspunkt bei 271° lag. Die Ausbeute betrug ca. 3 g

und die Analyse stimmte für einen Körper der obigen Zusammensetzung.

1. 0,1947 g gaben 0,0769 g H_2O und 0,4242 g CO_2.
2. 0,1464 g gaben 12 ccm bei 20° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_5N_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	59,56	59,42	— %
H	4,68	4,42	— „
N	9,29	—	9,52 „

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Siedepunktserhöhung in Chloroform ergab ebenfalls stimmende Werte:

	1.	2.	3.
L =	30,59 g		
δ =	0,0821 g	0,1452 g	0,2187 g.
Δ =	0,030°	0,055°	0,080°.
K =	35,90	—	—.

$$M = 100\,K \cdot \frac{\delta}{\Delta L}.$$

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_5N_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
M	302	321	310	321.

Das Monamid ist bei gelindem Erwärmen ziemlich löslich in Chloroform, viel schwerer in Aceton und in Weingeist, unlöslich in Wasser und den anderen indifferenten Lösungsmitteln. Mit absolutem Alkohol scheint es sich umzulagern, doch so langsam, daß erst nach einigen Stunden mit Eisenchlorid Rotfärbung zu konstatieren war.

Auch bei längerem Kochen in eisessigsaurer Lösung schien Umlagerung einzutreten. Weitere charakteristische Eigenschaften, wie Salzbildungen usw., konnten nicht sicher festgestellt werden.

Aus dem ersten alkoholisch-ammoniakalischen Filtrat konnte noch eine ölig harzige Masse gewonnen werden, welche beim Erhitzen mit Anilin Malonanilid (Schmelzp. 222°) lieferte, wie auch die Stickstoffbestimmung zeigte.

0,1672 g gaben 16,2 ccm bei 21° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N	11,04	11,19 %.

Entsprechend der schon von G. Band[1]) beobachteten Sprengung der Kohlenstoffkette des Phenylimids (Schmelz-

[1]) Ann. Chem. 285, 108.

punkt 147°) durch Anilin hatte also auch unter den vorbeschriebenen Umständen teilweise eine analoge Zersetzung stattgefunden. Und mit Hinsicht darauf überraschte auch nicht das Resultat der

Einwirkung von 2,5-prozent. ätherischer Äthylaminlösung auf den 147°-Körper.

Produkte:

$CH{-}NHC_2H_5$
$\|$
$C{-}CONHC_6H_5$, Schmelzp. 84°, und
$\cdot$
$COOC_2H_5$

Monanilid des β-Äthylaminoäthylen-α-dicarbonsäureesters.

$CH_2\langle^{CONHC_2H_5}_{CONHC_2H_5}$, Schmelzp. 149°

Malonäthylamid.

5 g Substanz wurden mit 100 ccm ätherischer Äthylaminlösung 2 Stunden lang geschüttelt und alsdann vom unverändert gebliebenen Anteil abfiltriert. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein mit Kristallen durchsetztes Öl. Nach dem Aufsaugen des letzteren aus der auf Tonscherben gestrichenen Masse, löste man den Rückstand aus Äther um, aus dem nun sich platte Kristallnadeln ausschieden. Diese wurden mit leicht siedendem Petroläther gewaschen, schmolzen bei 84° und die Analyse stimmte zur obigen Formel.

1. 0,1527 g gaben 0,0934 g H_2O und 0,3594 g CO_2.
2. 0,1617 g gaben 14,8 ccm N bei 18° und 768 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_3N_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	64,06	64,19	— %
H	6,93	6,84	— „
N	10,71	—	10,85 „.

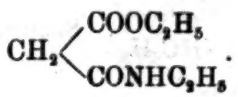
Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und in Aceton, schwerer in Alkohol und in Äther, unlöslich in Petroläther. Anilin greift ihn erst gegen 170° an und konnte als ein weiteres Zerfallprodukt dann Malonanilid isoliert werden.

Aus der mit Äther ausgezogenen Tonunterlage wurden noch 1,3 g Öl zurückgewonnen, das mit Natronlauge den Geruch nach Äthylamin gab und beim Stehenlassen mit 33-prozent. alkoholischem Äthylamin überging in Malonäthylamid (Schmelzp. 149°), wofür auch der Stickstoffgehalt stimmte.

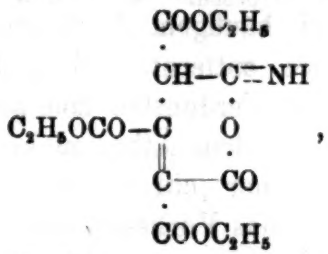
0,1140 g gaben 17,3 ccm N bei 18° und 763 mm.

	Berechnet für $C_7H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N	17,75	17,88 %.

Diesem Resultat nach darf man schließen, daß das Öl enthielt:



IV. Zur Prüfung des von Errera[1]) dargestellten Isoimidodicarboxylaconitsäureesters,



auf sein analoges Verhalten mit den vorbesprochenen Imiden und um dadurch eine weitere Bestätigung für die behauptete Konstitutionsähnlichkeit zu erhalten, schien es angezeigt, die noch nicht versuchte Einwirkung von Anilin zu studieren, ob sie auch zu Produkten der gespaltenen Kohlenstoffkette führen würde.

Zu diesem Zweck wurde der Ester nach den Angaben (a. a. O.) aus Cyan- und Bromcyanessigester mittels Natriumdraht in Äther usw. dargestellt. Im allgemeinen konnten auch die dort gemachten Beobachtungen bestätigt werden; nur war die Ausbeute an der bei 70° schmelzenden gewünschten Verbindung sehr wenig ergiebig, was allerdings bei den recht komplizierten Reaktionsbedingungen leicht verständlich ist.

Zur Sicherheit wurden in den erhaltenen farblosen Kristallnadeln der Stickstoff- und Kristallwassergehalt bestimmt und lieferten der Theorie entsprechende Werte.

0,2732 g gaben 10 ccm N bei 17,5° und 765 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}O_8N + H_2O$:	Gefunden:
N	4,05	4,32 %.

Und außerdem gaben 0,2399 g H_2O-Verlust 0,0119 g.

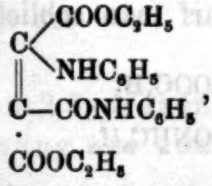
Berechnet: 5,22. Gefunden: 4,96.

---

[1]) Ber. 34, 3712.

Einwirkung von Anilin auf den Isoimidodicarboxylaconitsäureester.

Produkt:



Schmelzp. 175°

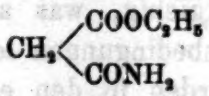
α-Monanilid des β-Anilinoäthylen-α-β-tricarbonsäureesters.

1 g Substanz löste sich leicht in 10 g Anilin auf. Nach 14-tägigem Stehen bei häufigem Durchschütteln wurde das Anilin durch Salzsäure entfernt und hinterblieb dann im Ätherauszug nach dessen Verdunsten eine gelbe öldurchtränkte Kristallmasse, die aus heißem Äther umkristallisiert, ein filzartiges Gewirr sehr feiner citronengelber Nädelchen gibt. Ihre Analyse sprach für das Vorliegen der obigen Verbindung.

1. 0,0573 g gaben 0,0313 g H_2O und 0,1389 g CO_2.
2. 0,0920 g gaben 6 ccm N bei 17,5° und 765 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{22}O_5N_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	65,92	66,11	— %
H	5,81	6,11	— „
N	7,34	—	7,71 „.

Zu weiteren Untersuchungen reichte die zu Gebote stehende Substanzmenge nicht aus, doch konnte noch festgestellt werden, daß nebenbei noch ein öliges Produkt entstanden war, welches, mit Natronlauge erhitzt, Geruch nach Ammoniak gab und daher sehr wahrscheinlich aus



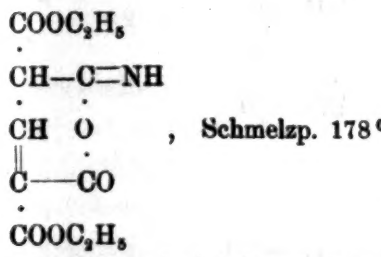
bestand.

Schlußbetrachtungen.

Auf Grund der vorstehend beschriebenen Untersuchungen scheint uns das neu ermittelte Tatsachenmaterial die Schlußfolgerung unabweisbar zu machen, die bisher als Imide[1]) an-

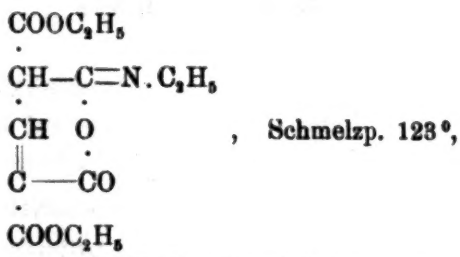
[1]) M. Guthzeit, E. Haussmann u. G. Band, Ann. Chem. 285, 35—153 (1895).

gesehenen Verbindungen nunmehr nach Erreras Vorschlage als Isoimido-Derivate zu konstituieren und zu benennen:



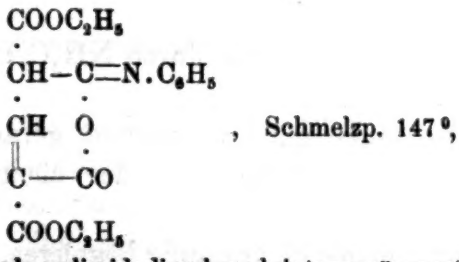
, Schmelzp. 178°,

Isoimidodicarboxylglutaconsäure-ester.



, Schmelzp. 123°,

Isoäthylimidodicarboxylglutaconsäure-ester.



, Schmelzp. 147°,

Isophenylimidodicarboxylglutaconsäureester.

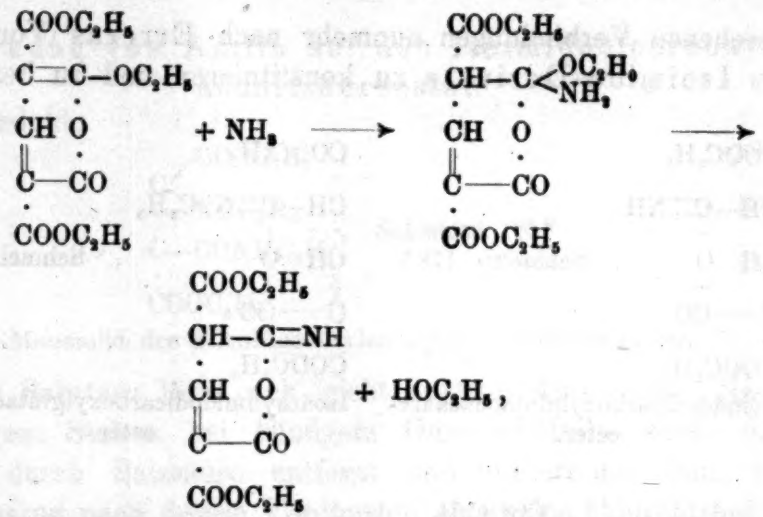
Bei dieser Auffassung erklärt die noch vorhandene Lactonnatur einfacher und ungezwungener die meisten Reaktionsvorgänge, als es mit den reinen Imidformeln möglich, die wir übrigens einigen neu dargestellten Amiden nun glauben zuerteilen zu müssen.

Leider blieben bei der vorliegenden Untersuchungsreihe zwei wichtige Punkte noch wenig klargestellt:

1. die analogielose Art der Addition des Ammoniaks und der Amine bei der Bildung der betreffenden Isoimide und

2. die auch bei dem Hinweise auf die (a. a. O.) van Dorpschen und Hoogewerffschen Verbindungen vor sich gehenden Umwandlungen doch — unseres Erachtens — wenig überzeugungsvolle Deutung der zu den Oxypyridin-Derivaten führenden Vorgänge.

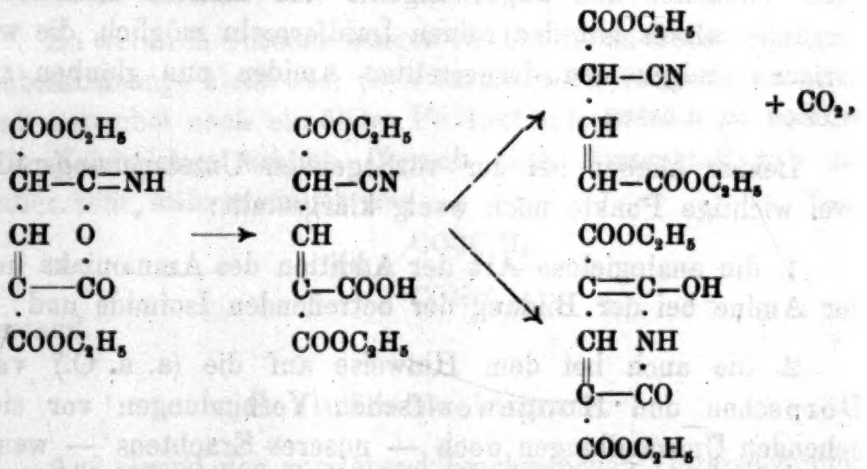
Den Entstehungsverlauf der Isoimide aus Äthoxylcumalindicarbonsäureester ist man gezwungen, nach Erreras Vorschlag, wie folgt zu formulieren:



und dementsprechend auch die durch $NH_2C_2H_5$ und $NH_2C_6H_5$ bewirkten Reaktionen.

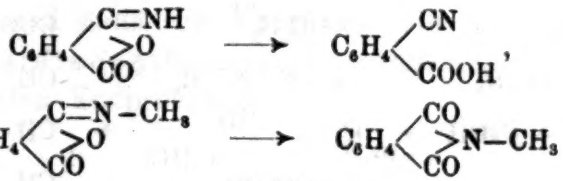
Nun wir bekennen uns außerstande, gerade für diese Art der Anlagerung Vergleichsfälle aus der chemischen Literatur heranziehen zu können.

Ebenso muß man sich vorläufig begnügen, die interessante Tatsache der Umlagerung im unter 2. angegebenen Sinne einfach festgestellt zu haben. Wir können uns nicht entschließen, der Formulierung nach Errera:[1])



beizustimmen. Zweifellos bilden die von Hoogewerff und van Dorp gemachten Beobachtungen, die unter anderem zur wohlbegründeten Aufstellung der Formelschemata:

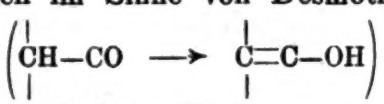
[1]) Ber. 34, 3704.



veranlaßten, auch ein beachtenswertes Argument zur Aufhellung der bei uns in Frage kommenden Reaktionen, allein unannehmbar erscheint uns hierbei die Cyanverbindung als Zwischenprodukt für die dann weiter nach zwei Richtungen verlaufende Umwandlung anzusehen.

Wir können uns nicht vorstellen, wie beispielsweise beim Umschmelzen die Bildung des Oxypyridinesters möglich sein soll, wenn, wie die Versuche mit Alkalien ergaben, hier beim Ansäuern ohne Erwärmen schon die Kohlensäure abgespalten wurde.

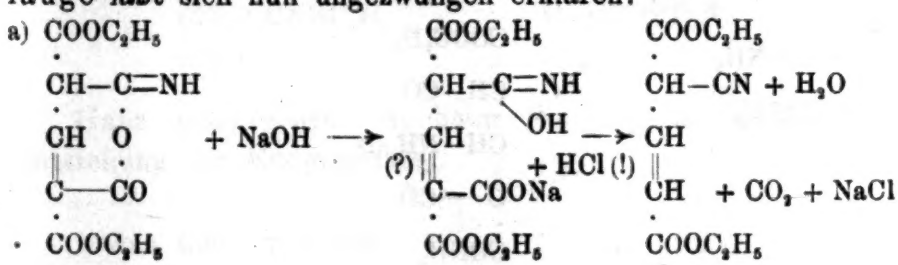
So muß es der Zukunft vorbehalten bleiben, für die insbesondere ungewöhnliche Art der Wasserstoffwanderungen in den drei Isoimiden und die dadurch bedingte weitgehende Umgruppierung der Atome überzeugende Erklärungen zu finden. Die früher von uns gegebene Auffassung, hier einfach Atomverschiebungen im Sinne von Desmotropieerscheinungen

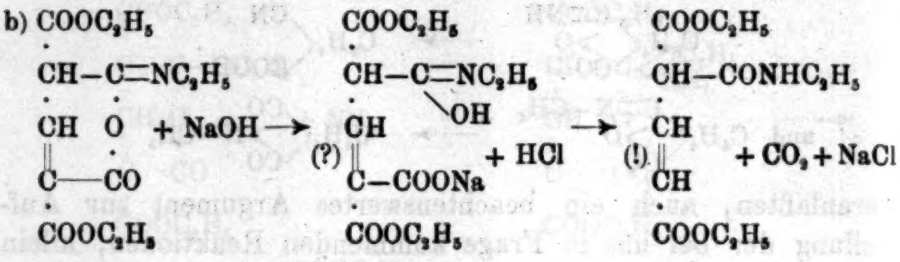


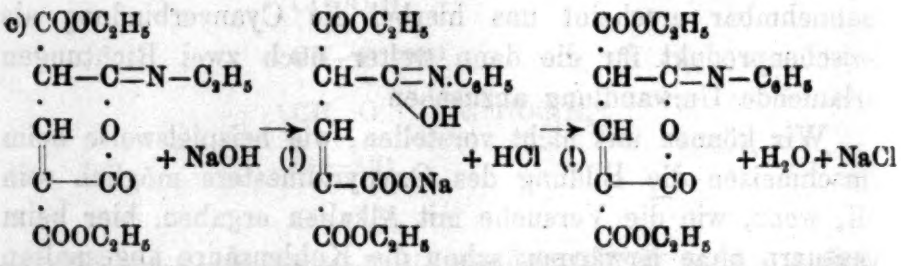
zu sehen, ist natürlich beim Verlassen der Imidformeln hinfällig geworden.

Wir gehen nun schließlich dazu über, zu dem vorher beschriebenen experimentellen Material eine übersichtliche Veranschaulichung der Vorgänge zu geben auf grund der neu angenommenen Isoimidformeln, wobei wir die sicher festgestellten Produkte mit (!) und die unsicheren mit (?) bezeichnen.

I. Die Einwirkung von kalter 0,5-prozent. Natronlauge läßt sich nun ungezwungen erklären:

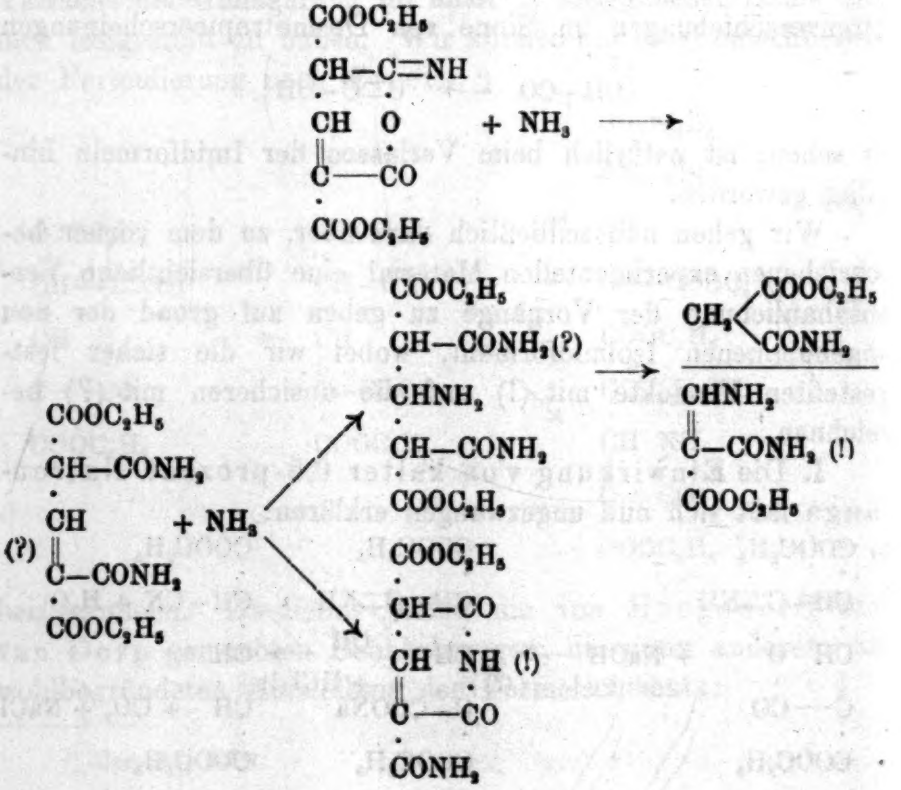


b) 

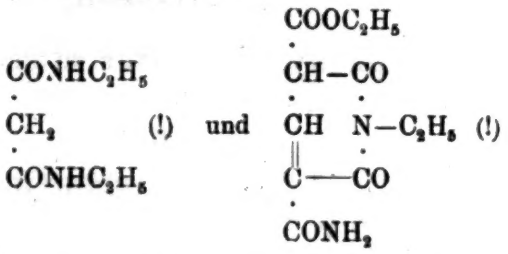
c) 

II. Bei der Einwirkung von wäßriger Ammoniaklösung ($NH_4(OH)$) ist die Formulierung genau entsprechend verlaufend zu denken.

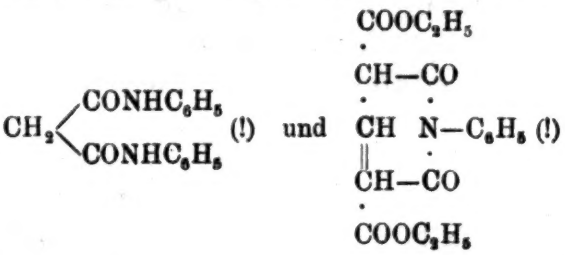
III. Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak läßt wohl nur die nachstehenden Formulierungen zu:



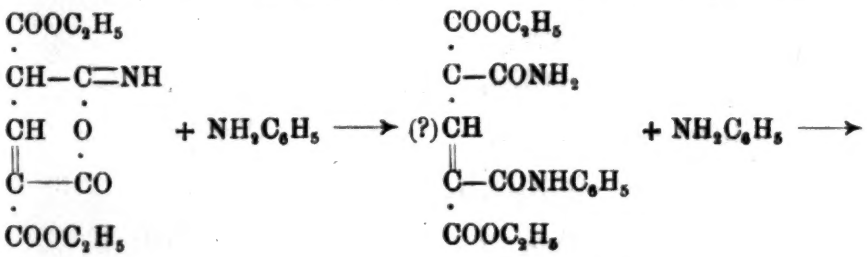
Analog sind dann die Vorgänge beim Isoäthylimidodicarboxylglutaconsäureester aufzufassen, die zu den beiden isolierten Endprodukten führten:

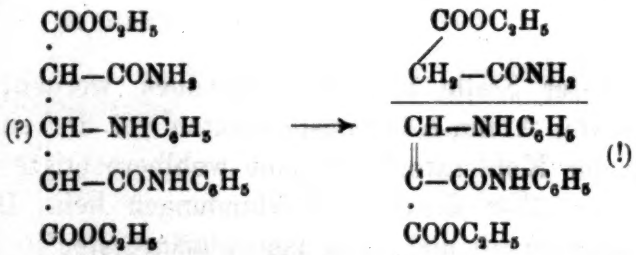


Und ebenso beim Phenylisoimidoester zu:



Die Einwirkung von Anilin auf die drei Isoimide deren experimenteller Verlauf in allen drei Fällen schon von Guthzeit[1]) und Band festgestellt war, muß nun in der nachstehenden Atomgruppierung ihren Ausdruck erhalten:

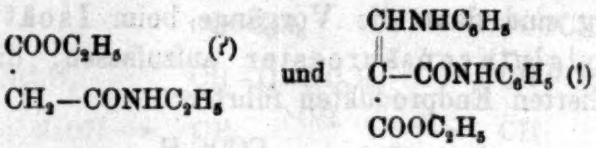




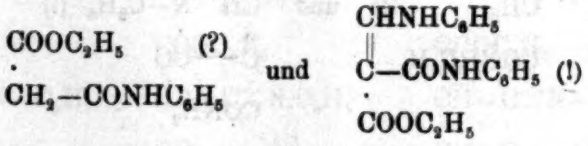
Ganz entsprechend ist beim Isoäthylimidoester die Entstehung der Endprodukte:

---

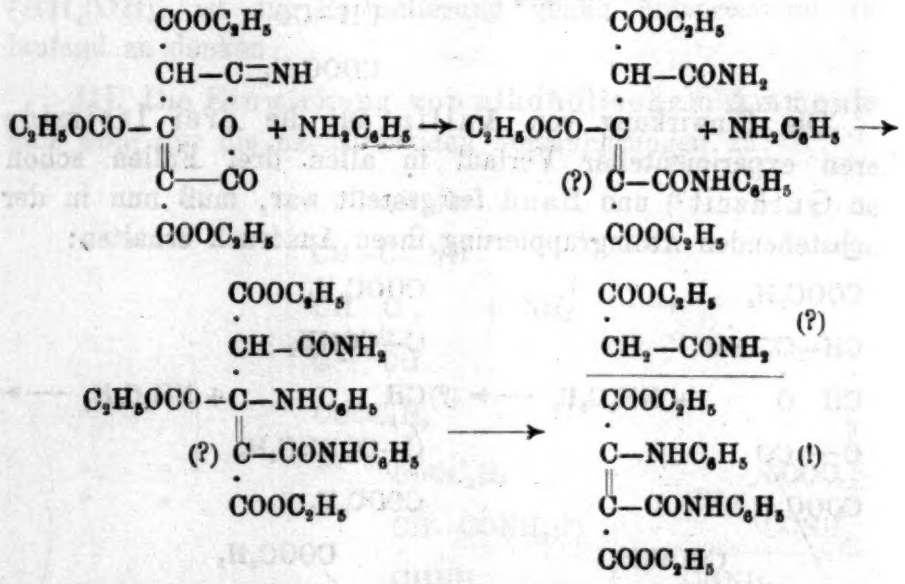
[1]) Ann. Chem. 285, 146.



und ebenso beim Isophenylimidoester zu denken:

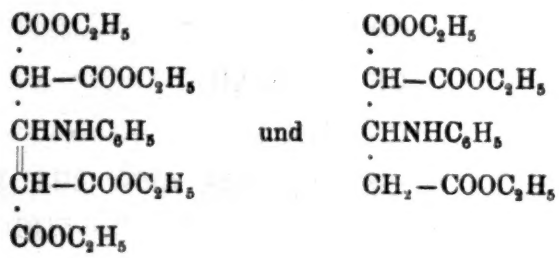


Die gleichartige Anilinspaltung und daher auch die analoge Formulierung dieser Reaktion ist nun natürlich auch für Erreras Isoimidodicarboxylaconitsäureester[1]) anzunehmen:



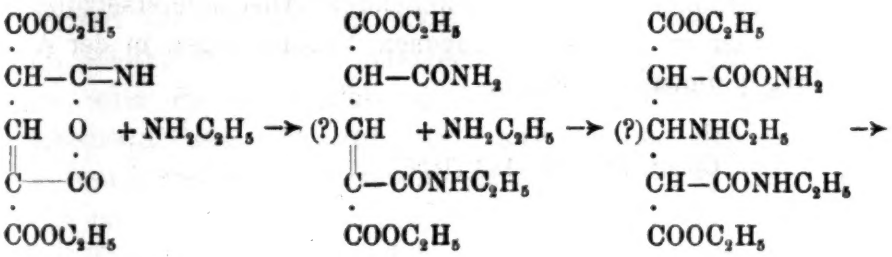
An dieser Stelle mag hervorgehoben werden, daß die Annahme von Anilin-Additionsprodukten vor der eintretenden Spaltung der Kohlenstoffkette eine wohlberechtigte ist, nachdem schon früher derartige Verbindungen beim Dicarboxylglutaconsäureester[1]) und beim Isaconitsäureester[3]):

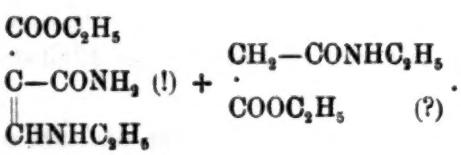
[1]) Ber. **34**, 3704.
[2]) M. Guthzeit, Ber. **30**, 1759 (1897).
[3]) M. Guthzeit u. Laska, dies. Journ [2] **58**, 414 (1898).



im freien Zustande, eben mit der Eigenschaft verhältnismäßig leichter Weiterspaltung, gewonnen werden konnten.

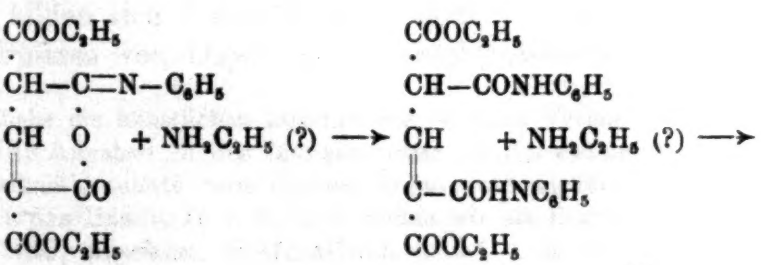
Mit Rücksicht auf diese Verhältnisse wird man die Einwirkung von ätherischem Äthylamin auch unter Annahme von zuerst gebildeten Additions-Zwischenprodukten versinnbildlichen dürfen:

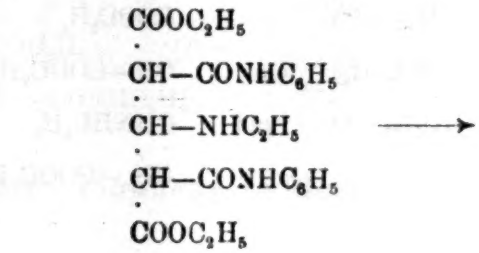


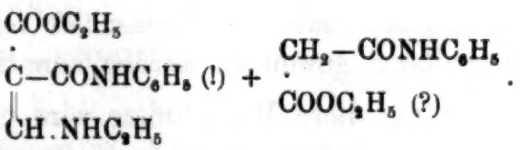


Beim Isoäthylimidoester wird der Reaktionsverlauf naturgemäß gleichartig sein, nur konnten hier nicht direkt kristallinische, sondern nur ölige Produkte gewonnen werden.

Für den Isophenylimidoester endlich gilt das folgende Zersetzungsschema:







Im Hinblick auf die vorstehenden Auseinandersetzungen sind die hier in Betracht gezogenen Verbindungen in der Abhandlung[1]) umzuformulieren.

---

[1]) Ann. Chem. **285**, 35—153 (1895).

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.

Über die Bologneser Leuchtsteine;

von

L. Vanino und **E. Zumbusch.**

A. Zur Chemie der Bologneser Leuchtsteine.

Zur Darstellung der Bologneser Leuchtsteine kann man bekanntlich verschiedene Wege einschlagen. Entweder man reduziert die Sulfate der alkalischen Erden mit Kohle oder man erhitzt die Oxyde derselben mit Schwefel oder drittens man setzt die Thiosulfate genannter Elemente einer hohen Temperatur aus. Vincentius Casciarolus, der Entdecker der Leuchtsteine, benutzte das erste Verfahren.[1]) Jetzt aber stellt man die Leuchtsteine meist aus den Oxyden mit Schwefel oder Thiosulfaten her, setzt ihnen ein Schmelzmittel und geringe Spuren von Metallsalzen zu, da man erkannt hat, daß diese den Leuchteffekt hervorbringen und glüht sie bei hoher Temperatur.

Werden die Sulfate mit Kohle reduziert, so entsteht ein Sulfid, geht man aber von den Thiosulfaten aus, so vollzieht sich die Reaktion nach folgendem Formelbild:

$$\begin{array}{l} \underline{M\,|\,\overline{S}\,|\,SOOO} \\ \underline{M\,|\,\overline{S}\,|\,SOO\,|\,O} \\ \underline{M\,|\,\overline{S}\,|\,SO\,|\,OO} \\ \underline{M\;S\;S\,|\,OOO} \end{array}.$$

Es bilden sich Polysulfid und Sulfat.[2]) Welche Produkte beim Erhitzen von Oxyd und Schwefel entstehen, haben wir

[1]) Siehe die künstlichen Leuchtsteine, Winters Verlag.

[2]) Die Angaben in der Literatur über die Zersetzung der Alkali- und Erdalkalithiosulfate beim Glühen lauten noch vielfach verschieden. In Dammers Handb. II, S. 2, 1894, finden wir als Endprodukte MS + MSO_3 + MSO_4 angeführt, in Gmelin-Kraut I, 2, S. 172, MS + MSO_4.

nun festzustellen versucht, da in der Literatur sich darüber verschiedene Angaben finden. So nehmen Becquerel[1]) und Forster[2]) an, daß aus Calciumoxyd und Schwefel beim Glühen unter Luftabschluß neben Monosulfid Sulfat entsteht, während an anderen Stellen die Bildung von Polysulfiden angegeben wird.[3])

Nach unseren experimentellen Versuchen liegen in den aus Oxyd und Schwefel dargestellten Leuchtsteinen Polysulfide vor, deren Vorhandensein sich durch folgenden Versuch leicht nachweisen läßt. Wenn man nämlich das Produkt aus Calciumsulfat und Kohle mit Sodalösung kocht, so bleibt das Filtrat mit Säure versetzt klar, erwärmt man dagegen die aus Oxyd und Schwefel hergestellte Leuchtmasse mit Natriumcarbonat, so scheidet sich auf Zusatz von Säuren Schwefel ab. Aus diesem einfachen Experiment findet unsere Behauptung ihre Erklärung. Thiosulfat ist in diesem Falle ausgeschlossen, da die Herstellung der Leuchtmassen bei 1200° vorgenommen wird. Ebenso ist das Vorhandensein von freiem Schwefel nicht möglich, da die Leuchtmasse beim Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel an denselben abgibt.

Wir sind nun zu der Ansicht gekommen, daß die Polysulfide einen wesentlichen Anteil an der Phosphorescenz der Leuchtmassen nehmen und führten zur Bestätigung unserer Ansicht noch folgende Untersuchungen aus. Wir glühten reines Calciumsulfat mit der berechneten Menge Kohle 3—4 Stunden lang am Gebläse, bis die Masse rein weiß war. Sie zeigte sich bei der Untersuchung vollkommen frei von Polysulfiden. Diese Masse verarbeiteten wir zu einem Leuchtstein und wählten folgende Zusammensetzung:

CaS	13,5 g
K_2SO_4	0,3 g
Na_2SO_4	0,3 g
Li_2CO_3	0,7 g
Stärke	0,7 g
$Bi(NO_3)_3$	0,7 ccm

(0,8 g $Bi(NO_3)_3$ auf 100 ccm Alkohol).

---

[1]) Becquerel, Ann. chim. 22, 244.

[2]) A. Forster, Poggendorffs Ann. 133, 228.

[3]) Richter, Lehrbuch d. anorg. Chem., S. 358 (1895) und Gmelin-Krant (Friedheim), Handb. d. anorg. Chem. I, 1, S. 404 (1907).

Das Glühprodukt erwies sich frei von Polysulfid, ein Leuchteffekt war kaum wahrzunehmen.

Stellten wir hingegen einen Leuchtstein her, in dem, wie nachgewiesen wurde, Polysulfide vorhanden waren, also aus CaO und S, so erzielten wir stets hervorragend gute Leuchteffekte.

Auffallend gering ist bekanntlich auch der Schwefelgehalt der gut phosphorescierenden Steine. Ein Phosphor bestehend aus:

40 g CaO
6 g S
1 g K_2SO_4
1 g Na_2SO_4
2 g Li_2CO_3
2 g Stärke
2 ccm $Bi(NO_3)_3$-Lösung
(0,8 g $Bi(NO_3)_3$ auf 100 g Alkohol)
2 ccm Thalliumsulfatlös. (0,5 g auf 100 g)

ergab folgende analytische Resultate:

1. 11,36 % Schwefel.
2. 11,17 % Schwefel.

Es war nun der Zweck unserer Untersuchung, auch festzustellen, ob durch einen größeren Schwefelgehalt bei dieser Masse der Leuchteffekt wesentlich gefördert wird. Um dieses zu konstatieren, arbeiteten wir mit 23 g Schwefel. Die Analyse ergab 28 % Schwefel.

Die berechnete Menge Schwefel des schwefelärmeren Leuchtsteins würde einem Gehalt von 11,54 % entsprechen, der Schwefelgehalt des letzteren würde nach der Berechnung 33,33 % betragen. Es ergibt sich daraus, daß der Schwefelverlust bei mehr Zusatz von Schwefel ein größerer ist, und es zeigte sich bei verschiedenen Versuchen, daß der mit weniger Schwefel hergestellte Leuchtstein eine weit bessere Phosphorescenz zeigte.

Aus diesen Untersuchungen geht deutlich hervor, daß ein höherer Schwefelgehalt des Leuchtsteines nicht das ausschlaggebende Moment ist, sondern daß gerade eine geringe Menge Schwefel, die möglichst als Polysulfid in überschüssigem Calciumoxyd gebettet ist, als wesentlich zur Erzielung einer schönen Lichtwirkung zu betrachten ist.

Daß in der Tat die Polysulfide einen günstigen Einfluß auf die Phosphorescenz ausüben, bestätigen ferner einige Versuche, die wir mit Calciumpentasulfid anstellten. Calciumpentasulfid hatten wir als rotgelbe Masse erhalten, nachdem wir Calciumsulfid mit vier Teilen Schwefel und nicht zu viel Wasser drei Stunden lang gekocht hatten und das Filtrat im Vakuum über Calciumchlorid verdunsten ließen. Wir stellten damit Leuchtsteine her von folgender Zusammensetzung:

1.		2.		3.	
CaO	40 g	CaO	39 g	CaS_5	15 g
CaS_5	6 g	CaS_5	7,5 g	K_2SO_4	0,3 g
K_2SO_4	1 g	K_2SO_4	1 g	Na_2SO_4	0,3 g
Na_2SO_4	1 g	Na_2SO_4	1 g	Li_2CO_3	0,7 g
Li_2CO_3	2 g	Li_2CO_3	2 g	Stärke	0,7 g
Stärke	2 g	Stärke	2 g	$Bi(NO_3)_3$	2 ccm (0,8 : 100)
$Bi(NO_3)_3$	2 ccm (0,8 : 100 Alkohol)	$Bi(NO_3)_3$	2 ccm (0,8 : 100)		

Diese Massen zeigten ein großes Leuchtvermögen. Für die Praxis empfiehlt sich selbstverständlich die Herstellung aus Calciumoxyd und Schwefel, die im Leuchteffekt diesen Präparaten keineswegs nachstehen, sondern sogar eine etwas stärkere Phosphorescenz aufweisen. Sollte hierbei nicht etwa die größere Energie, welche im Entstehungszustande auftritt, eine Rolle spielen?

Bei den schwarzen, niemals phosphorescierenden Schlacken, die sich bei den Kalkphosphoren zuweilen, bei den Strontium- und Baryumpräparaten aber sehr häufig am Rande ansetzen, nahmen Lenard und Klatt eine Polysulfidbildung an und wiesen auf deren schädigenden Einfluß hin. Wir konnten jedoch hier keine Polysulfide nachweisen, trotzdem wir die harten Schlacken feinst gepulvert und teils mit konzentrierter Sodalösung gekocht, teils mit 4 Teilen Kalium-Natriumcarbonat 2 Stunden lang geglüht hatten. Das angesäuerte Filtrat ergab keine oder nur eine schwache Trübung, welche bei der Menge der angewandten Substanz als von Verunreinigung mit weißer Substanz herrührend, betrachtet werden muß.

Ausgezeichnete Resultate erzielten wir auch bei Anwendung von überschüssigem $Ca(OH)_2$. Für die Strontium- und Baryumpräparate hingegen erwiesen sich die Thiosulfate und Carbonate als bessere Ausgangsmaterialien. Die Thiosulfate,

die beim Glühen Pentasulfid liefern, ergaben unter gewissen Umständen hervorragend schöne Leuchtsteine von großer Härte. Es wurde nach folgenden beiden Vorschriften gearbeitet.

1.	2.	3.
SrS_2O_3 23 g	SrS_2O_3 60 g	BaS_2O_3 60 g
K_2SO_4 0,5 g	$Bi(NO_3)_3$ 12 ccm (0,8:100)	$Bi(NO_3)_3$ 12 ccm (0,8 proz. Lösung)
Na_2SO_4 0,5 g	$Ur(NO_3)_3$ 6 ccm (0,5 proz. Lösung)	$Ur(NO_3)_3$ 6 ccm (0,5 proz. Lösung)
Li_2CO_3 1 g		
Stärke 1 g		
$Bi(NO_3)_3$ 1 ccm (Lösung 0,8 : 100 Alkohol)		

Trotz der Einhaltung möglichst gleicher Bedingungen gelang uns die Herstellung dieser Leuchtsteine nicht immer in zufriedenstellender Weise, und es scheint, daß die Glühtemperatur und die Abgeschlossenheit gegen die Verbrennungsgase hier von besonders großem Einflusse sind. Ein länger als $^1/_2$- bis $^3/_4$-stündiges Erhitzen führte meist zur Umwandlung in schwarze Schlacken.

Wenn wir nun das Metall betrachten, welches hauptsächlich die Farbe des Leuchtsteines und die Intensität seines Leuchteffektes bedingt, so ist es vor allem auffallend, welch geringe Mengen hier schon von Einfluß auf die Phosphorescenz sind. Kupfer und Blei, Mangan und Wismut, Thor und Thallium erwiesen sich, wie bekannt, als wirksam. Diese Metalle waren, da sie sich oft als geringe Verunreinigungen in vielen Mineralien vorfinden, lange Zeit die unbekannte Ursache der Phosphorescenz. Auch die Schalenkalke, bei denen hier und da ein geringer Wismutgehalt nachgewiesen werden konnte, haben jedenfalls gerade diesem den Vorzug zu danken, den sie früher zur Bereitung der Leuchtsteine genossen.

Wir suchten nun quantitativ festzustellen, mit welcher Menge von Wismutnitrat der größte Leuchteffekt erzielt werden kann. Zu diesem Zwecke verwendeten wir eine 0,8 prozent. alkoholische Wismutnitratlösung, in welcher das Wismutnitrat durch einige Tropfen Säure in Lösung gebracht worden war. Einer Mischung, bestehend aus:

CaO	40 g
S	6 g
K_2SO_4	1 g

Na_2SO_4	1 g
Li_2CO_3	0,5 g
Stärke	2 g

fügten wir 1, 2, 3, 4,5 und 6 ccm dieser Lösung zu, glühten die Masse eine Stunde lang im Rösslerofen bei etwa 1200° und nahmen sie nach einer weiteren Stunde aus dem Tiegel. Es zeigte sich bei gleichmäßiger Magnesiumbelichtung von 15 Sekunden, daß 2 ccm der Wismutlösung den besten Leuchteffekt liefern, während die Masse mit 6 ccm nur in den ersten Sekunden stark leuchtet, dann aber sehr rasch abklingt. Demnach haben wir einen Maximalgehalt von 0,000135 g Wismut auf 1 g der Massen gefunden. Wie wir nachträglich bemerkt haben, sind auch schon von Lenard und Klatt Versuche darüber angestellt worden. Sie stimmen mit dem unserigen überein, da sie einen Maximalgehalt von 0,0001—0,0002 g Wismut für 1 g Calciumsulfid ergeben haben.

Lenard und Klatt dehnten ihre Versuche auch auf die Strontiumsulfide und Baryumsulfide aus und fanden diese noch viel empfindlicher gegen den Einfluß des Wismuts. Für Baryumsulfid ist das Maximum sogar schon bei 0,00006 g Wismutzusatz erreicht. Vergleichen wir ferner den Einfluß des Wismuts mit dem des Mangans, welcher von Bruninghaus[1]) in einer neueren Arbeit nochmals genau festgestellt wurde, so finden wir:

Bi : Ca-Masse	1 : 7407
Mn : Ca-Masse	1 : 254.

Das Wismut ist also 29,18 mal wirksamer als das Mangan.

Vielfach sind auch bei der Darstellung von Leuchtsteinen noch geringe Mengen von seltenen Erden verwendet worden. Als besonders wirksam haben sich bekanntlich nach Vanino[2]) Thallium- und Thorzusätze gezeigt. Die mit Wismut- und Thalliumzusätzen hergestellten Massen zeichnen sich durch ein besonders langsames Abklingen aus.

Was endlich die farblosen Salze betrifft, welche als Schmelzmittel dienen, so haben wir darauf hin folgende Vorschrift geprüft.

---

[1]) Bruninghaus, Compt. rend. **144**, 839 (1907).

[2]) D. R. P. (Dr. L. Vanino und Dr. R. Lumbrecht).

CaO	40 g
S	6 g
K_2SO_4	1 g
Na_2SO_4	1 g
Li_2CO_3	2 g
Stärke	2 g
$Bi(NO_3)_3$	2 ccm (0,8 : 100).

Es ergab sich, daß die durch Weglassung eines oder mehrerer Salze hergestellten Produkte sämtliche schwächer leuchteten, und daß ein auffallend großer Unterschied zwischen der mit Zusätzen versehenen Leuchtmasse und der ohne solche bereiteten zu konstatieren war. Lenard und Klatt wiesen ferner nach, daß sich die Menge der Zusätze nicht beliebig steigern oder überhaupt verändern kann. Ihre Untersuchungen zeigten, daß bei gemischten Salzen ein Zusatz von ca. 10 bis 12 %, bei einfachen Salzen von 1—3 % das günstigste Verhältnis liefern. Auch ist auf die Wahl der Salze Rücksicht zu nehmen. Von günstigstem Einfluß auf Intensität und Dauer des Leuchteffektes erwiesen sich nach unseren Versuchen Natriumsulfat und Lithiumcarbonat, mehr als Kaliumsulfat.

Erstere Salze haben einen niedrigeren Schmelzpunkt. Natriumsulfat schmilzt bekanntlich bei 880°, Lithiumcarbonat bei 660° und Kaliumsulfat bei 1074°. Hierin scheint die Erklärung zu liegen. Dasjenige Salz, welches den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt, wird am energischsten wirken und aus dem gleichen Grunde werden Gemische, die den eutektischen Punkt herabsetzen, von größerer Wirkung sein, als einzelne Salze mit höherem Schmelzpunkt. Daß ein zu großer Zusatz von einem Salze die Wirkung vollständig vernichten kann, haben wir wiederholt konstatiert und die wegen ihrer außerordentlich einfachen Zusammensetzung besonders geeignete Masse aus 40 g Strontiumcarbonat, 6 g Schwefel und 2 g Lithiumcarbonat, nebst 2 ccm einer 0,5 prozent. Thornitratlösung nochmals in bezug darauf geprüft. Die genannte Masse mit 2 % Lithiumcarbonat strahlt ein auffallend schönes, hellleuchtendes Gelbgrün aus, mit 12 % Lithiumcarbonat dagegen war das Präparat als harte Masse vollständig im Tiegel festgeschmolzen und wies nicht annähernd den Leuchteffekt der Mischung mit 2 g Lithiumcarbonat auf.

B. Zur Luminescenz.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Leuchtmassen in der Wärme ein größeres Lichtausstrahlungsvermögen besitzen. Ein einfacher Versuch zeigt, daß schon die Handwärme genügt, um den Leuchteffekt wesentlich zu erhöhen. Auch kann man sich leicht davon überzeugen, daß die Leuchtmassenpartikelchen hell aufglimmen, wenn sie im Dunkeln auf eine heiße Platte geworfen werden. Es kann also, wie das einfache Experiment beweist, an Stelle der Lichtstrahlen auch Wärmeenergie verwendet werden, und hierbei tritt das Leuchten, wie wir fanden, bei etwa 34° ein. Zu diesen Versuchen erwärmten wir einen unbelichteten Kalkphosphor mit Wismut-Thalliumzusatz im Trockenkasten. Bei der genannten Temperatur trat ein sichtliches Blau auf. Die Strontium- bzw. Baryumpräparate hingegen leuchteten nach vollkommenem Abklingen beim Erwärmen kaum oder gar nicht.

E. Wiedemann faßt diese Erscheinungen des Leuchtens sowohl durch Lichtstrahlen, als auch Wärmezufuhr unter dem Begriff — Luminescenz — zusammen, im Gegensatz zur Temperaturstrahlung, die bei einem vollkommen schwarzen Körper bei 360°—500° auftritt. Wie wir nun fanden, zeigt sich die Luminescenz besonders schön bei Anwendung von flüssigen Agentien und vor allem bei vorangegangener Wärmezufuhr.

Übergießt man z. B. vorher die dem Lichte ausgesetzten Leuchtmassen mit heißem Wasser, Benzol, Amylalkohol oder Glycerin, Säuren, Anhydriden, Basen und Salzlösungen, so gelangt man zu den überraschendsten Leuchteffekten. Sowohl die Kalk- wie die Strontiumpräparate, sowie die Baryummassen strahlen hierbei in einem hellen Lichte auf. Auch die unbelichteten Kalk- und Strontiumphosphore konnten auf diese Weise zu deutlichem Aufleuchten gebracht werden. Insbesondere überraschend und von seltener Schönheit war der Effekt bei Anwendung von heißer Schwefelsäure. Unter lebhafter Reaktion erstrahlten die Kalkphosphore in einem azurblauen Lichte, die Strontiummasse sandte ein prachtvolles smaragdgrünes Licht aus und das Baryumpräparat leuchtete hell orangegelb. Dabei tritt selbstverständlich eine heftige

Reaktion ein, die Temperatur steigt sehr stark, Schwefelwasserstoffgeruch macht sich bemerkbar, und bei den Kalkphosphoren geht die azurblaue Farbe in ein dunkles Moosgrün über, bis mit der vollständigen Zersetzung ein jegliches Leuchten erlischt. Man kann also bei den Leuchtmassen, was bis jetzt niemals beobachtet wurde, durch die Einwirkung chemischer Agentien einen Leuchteffekt erzielen, der sogar den mit der Quecksilberlampe hervorgerufenen weit übertrifft. Diese Versuche, mit größeren Menge ausgeführt, eignen sich insbesondere auch für Vorlesungsversuche. Sie wurden außer mit konzentrierter Schwefelsäure, mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Eisessig ausgeführt, letzterer ist geeigneter als die Schwefelsäure und Salpetersäure, da die Dämpfe den Beobachtungen etwas hinderlich sind.

Auch gegen Säuren von gewöhnlicher Temperatur reagieren die vorher belichteten Phosphore. Versetzt man z. B. einen Kalkphosphor mit kalter Schwefelsäure, so tritt sofort ein blaues Aufleuchten ein.

Ferner verwendeten wir eine konzentrierte Aluminiumsulfatlösung, welche ebenfalls in der Kälte einen unbelichteten Kalkphosphor anzuregen imstande war.

Auch die Strontiummasse reagiert, während die Baryumphosphore nicht aufleuchten. Mit Phosphorpentoxyd und Wasser traten ähnliche Erscheinungen ein. Jedesmal fand beim Verreiben der Phosphore mit Phosphorpentoxyd und Wasser ein intensives Aufleuchten statt. Wir machten aber dabei die Beobachtung, die ebenfalls in der Literatur noch nicht zu finden ist, daß schon Phosphorpentoxyd mit Wasser benetzt, im Dunkeln leuchtet. Immerhin war jedoch zu konstatieren, daß auf den Leuchteffekt der Leuchtsteine, durch die bei der Vereinigung von Phosphorpentoxyd und Wasser auftretende Reaktionswärme, ein überraschender Einfluß ausgeübt wird. Am schönsten konnten wir dieses bei einem Strontiumpräparat, welches durch einstündiges Glühen von 40 g Strontiumcarbonat mit 6 g Schwefel und 2 % Lithiumcarbonat hergestellt war, beobachten. Dieses Präparat leuchtet durch Magnesiumlicht angeregt grünlich, mit Phosphorpentoxyd und Wasser benetzt, trat ein intensives Grün von seltener

Schönheit auf. Allerdings trat dieses intensive Aufleuchten nur nach vorangegangener Belichtung auf. Die Untersuchungen der Baryumpräparate ergaben, daß die nach vorhergehender Belichtung hervorgerufene orangerote Farbe durch nachherige Behandlung mit Phosphorpentoxyd nicht gesteigert wurde.

Untersucht wurde folgende Leuchtmasse:

BaO	20 g
S	3 g
K_2SO_4	0,5 g
Na_2SO_4	0,5 g
Li_2CO_3	1 g
Stärke	1 g
$Bi(NO_3)_3$	1 ccm (0,8 $Bi(NO_3)_3$ in 100 ccm Alkohol gelöst mit etwas HCl).

Der Versuch ergab, daß sich die Baryumpräparate noch träger verhalten wie die Verbindungen des Strontiums. Wir möchten ferner noch darauf hinweisen, daß auch andere Verbindungen, wie Calciumoxyd oder entwässertes Calciumchlorid, auch Calciumhydrür, also Substanzen, die sich unter starker Erhitzung mit Wasser vereinigen oder Wasser anziehen, in gleicher Weise wirken. Auch mit Chlorkalk verrieben und mit Wasser benetzt, tritt unter starkem Erwärmen ein Leuchten der Masse ein. Leuchtsteine, die sich gegen die Einwirkung des Tageslichtes scheinbar unempfindlich verhalten, zeigten, mit konzentrierten Säuren behandelt, ebenfalls einen schönen Leuchteffekt. Dieses konnten wir konstatieren bei einem Leuchtstein von folgender Zusammensetzung: CaO 40 g, S 6 g, K_2SO_4 1 g, Na_2SO_4 1 g, Li_2CO_3 2 g, Stärke 2 g, SbOCl 2 ccm (in Alkohol gelöst 1:100). Die auftretende Reaktionswärme genügte also, um die schon von Klatt und Lenard beobachtete blaue Hitzebande der Calcium-Antimonphosphore zum Leuchten anzuregen.

Anschließend daran wurde auch die Sidotsche Blende, das nur gegen Kathodenstrahlen reagierende Calciumwolframat und das zu Röntgenschirmen verwendete Baryumplatincyanür in Anwendung gebracht, aber ohne Erfolg.

Von Interesse waren die Versuche mit Phosphoren, die niemals dem Zutritt von Lichtstrahlen ausgesetzt waren. Zu

diesem Zwecke stellten wir uns einen schön leuchtenden Kalkphosphor nach folgender Vorschrift her:

CaO	40 g
S	6 g
K_2SO_4	1 g
Na_2SO_4	1 g
Li_2CO_3	2 g
Stärke	2 g
$Bi(NO_3)_3$	2 ccm (0,8 in 100 ccm Alkohol).

Die Masse wurde im hessischen Tiegel $^3/_4$ Stunden lang im Rösslerofen etwa einer Temperatur von 1200° ausgesetzt und nach dem Erkalten sofort in die Dunkelkammer gebracht und nur der unterste Teil zur Reaktion verwendet. Ein deutliches Aufleuchten der ganzen Masse fand hier bei Behandlung mit konzentrierten Säuren nicht statt, ebensowenig beim Erwärmen mittels einer kleinen Bunsenflamme, deren Licht durch eine dünne Asbestplatte abgehalten war. Zuweilen haben wir, wenn wir heiße konzentrierte Schwefelsäure anwendeten, ein funkenartiges Aufleuchten eines einzelnen kleinen Partikelchen sehen können.

Lenard und Klatt schließen jegliches Leuchten ohne vorhergegangene Belichtung infolge einer Temperaturerhöhung aus, im letzteren Falle liegt wohl Chemilumineszenz vor. Die nicht belichteten, an und für sich trägeren Strontium- und Baryumpräparate konnten weder durch einfache Temperaturerhöhung, noch durch heiße konzentrierte Schwefelsäure zum Leuchten angeregt werden.

Aus all diesen Versuchen zeigt sich, daß die Kalkphosphore immer am promptesten reagierten, und daß die Erdalkalisulfide mit steigendem Atomgewicht schwerer anzuregen sind. Für das kurzwellige Violett scheinen die günstigsten Bedingungen vorzuliegen, denn der Kalkphosphor kann, wenn er auch völlig abgeklungen ist bei gewöhnlicher Temperatur, durch Zufuhr von Wärmeenergie (z. B. durch heißes Wasser) angeregt werden. War der Phosphor vorher auch nur kurze Zeit dem Lichte ausgesetzt, so ist der Effekt beim Erwärmen gleich sehr stark und auffallend. Bei der Erregung von grünem und rotem Licht kann nach unseren Versuchen die durch chemische Reaktion zugeführte Wärmemenge die Be-

lichtung nicht ersetzen, sondern den Effekt höchstens verstärken.

Welche Arten von Luminescenz sind nun bei den beobachteten Erscheinungen beteiligt? Thermoluminescenz oder Chemiluminescenz? Bei der Einwirkung von Säuren, die mit einer Schwefelwasserstoffentwicklung verbunden ist, wird der Leuchteffekt auf Chemiluminescenz zurückzuführen sein, während bei der Reaktion mit heißem Wasser die Erscheinung in das Gebiet der Thermoluminescenz fällt. Eine scharfe Trennung ist jedoch nicht möglich, da mit der Chemiluminescenz immer auch eine Temperaturerhöhung verbunden ist.

Noch eine weitere Art der Luminescenz konnten wir an unseren Erdalkalisulfiden bemerken, die sich als Triboluminescenz erklären läßt. Ein Kalkphosphor wurde noch heiß im Tiegel zerstoßen, und dabei trat an den betreffenden Stellen ein merkliches Aufleuchten ein. Die viel härteren Strontium- und Baryumpräparate aber leuchteten beim Zerstoßen in der Hitze blitzartig auf und zeigten längere Zeit blau leuchtende Bruchflächen. Wie der Augenschein lehrte, trat auch die kristallinische Struktur der letzteren mehr hervor, als bei dem mikroskopisch feinen Kristallpulver verschiedener Kalkphosphore, welches im übrigen wie das der Strontium- und Baryumsteine doppelbrechend war.

C. Über Leuchtsteinkompositionen.

Man kennt bekanntlich die Phosphore in den verschiedensten Farben, violett, hellblau, grün, gelbgrün, goldgelb und rötlich. Als Handelsartikel spielten bis jetzt nur die violett leuchtenden Steine eine gewisse Rolle, während die übrigen infolge ihrer verhältnismäßig geringen Lichtdauer nur von theoretischem Interesse waren. Von den violett leuchtenden Massen zeichneten sich insbesondere die mit Wismut- und Thallium- bzw. Thorsalzen und einem lithiumhaltigen Zusatz hergestellten Präparate durch langsames Abklingen aus. Ein mehr weißliches und weniger kräftiges Licht lieferten die Uransalze.

Als gute, gelb leuchtende Phosphore galten hauptsächlich die nach folgenden Vorschriften hergestellten Leuchtmassen:

I.		II.	
$SrCO_3$	100 g	$SrCO_3$	100 g
S	30 g	S	100 g
Na_2CO_3	entwässert 2 g	KCl	0,5 g
NaCl	0,5 g	NaCl	0,5 g
$MnSO_4$	0,2 g	$MnCl_2$	0,4 g

Diese Leuchtmassen zeigen mit der Quecksilberlampe belichtet ein prächtiges Gelb, welches aber bald abklingt. Von längerer Leuchtdauer ist der nach Becquerels Angaben[1]) gelbgrün phosphorescierende Leuchtstein aus Strontiumcarbonat, Schwefel und 2 % Soda oder Lithiumcarbonat. Wie wir nun fanden, begünstigt auch hier ein Zusatz von Thorsalz den Leuchteffekt und ein Phosphor von prächtig gelbgrünem Lichte ist folgender:

$SrCO_3$	40 g
S	6 g
Li_2CO_3	1 g
$Th(NO_3)_4$	2 ccm (0,5 prozent. Lösung).

Dieser fluoresciert schon bei Tage und gehört ohne Zweifel zu den best leuchtenden Gelbsteinen. Besonders auffallend ist bei diesem Leuchtstein das Nachlassen des Leuchteffektes beim Verreiben und das damit gleichzeitige Auftreten einer rötlichen Körperfarbe, wie dies schon Waentig[2]) beobachtete. Das verriebene Produkt läßt sich durch Tageslicht kaum, mit Magnesium schlecht, mit dem Licht der Quecksilberlampe noch verhältnismäßig gut anregen. Diese Schwächung des Leuchtvermögens beim Verreiben, welches offenbar auf das Kristallgefüge zerstörend einwirkt, scheint uns mit der Ansicht, daß in den Leuchtsteinen feste Lösungen vorliegen, nicht in Einklang zu stehen.

Wie steht es nun mit den rotes Licht ausstrahlenden Phosphoren? Forster[3]) will einmal einen prachtvollen Leuchtstein von einer gesättigten orangeroten Farbe aus Baryumsulfat und Kohle erhalten haben. Nach einer weiteren Mitteilung erhält man einen Leuchtstein mit rötlichem Licht, wenn man 100 Teile geglühte Muschelschalen, hauptsächlich

---

[1]) Compt. rend. **107**, 892 (1888); Wied. Ann. Phys. **13**, 510 (1889).
[2]) Waentig, Z. f. phys. Chem. **44**, 499 (1903) u. **51**, 450 (1905).
[3]) Ann. Phys. **133**, 94 u. 228 (1868).

von Tridacna und Sepia herrührend, mit 100 Teilen Calciumoxyd, 25 Teilen geglühtem calcinierten Seesalz und 60 bis 70 Teilen Schwefel mischt und die Masse in einem Tiegel sehr vorsichtig zum Glühen erhitzt.

Durch Beimengung von 6–7 % frisch geglühtem Strontiumsulfid gibt die Masse ein rötliches Licht ab. Nach einer Notiz, die wir in der Zeitschrift: „Neueste Erfindungen und Erfahrungen“[1]) lesen, gelingt die Darstellung eines roten Steines bei Anwendung von Kalknatron und Austernschalen oder anderen schwefelhaltigen Muscheln. Im Jahre 1888 veröffentlichte ferner Becquerel[2]), daß er mit Calciumcarbonat, $^1/_{100}$ Rubidiumcarbonat[3]) und $^1/_{2000}$ Natriumcarbonat eine Masse erhalten habe, die mit Schwefel calciniert, in der Mitte feuerrot, außen, wo sie die Tiegelwände berührte, aber grün leuchtete und beim zweitmaligen Calcinieren nur noch grünes Licht aussandte. Lenard und Klatt, die ihre umfassenden, höchst interessanten Arbeiten über die Erdalkaliphosphore erst im Jahre 1904 zum Abschluß brachten, haben bei der großen Menge von Präparaten eine auffallend geringe Zahl von ins Rötliche spielenden Leuchtsteinen angeführt. So erhielten sie durch Zufügen von minimalen Mengen Silbers[4]) zu einer Calciumsulfidmasse und einem Zusatz von Lithiumsulfat ein orangerotes Leuchten, mit Spuren von Antimon und einem Zusatz von Kaliumsulfat zu einer Strontiumsulfidmasse wurde die Farbe lachsrot. Es scheint jedoch eine ganz besondere Sorgfalt zur Erzielung dieser Töne nötig zu sein, da Lenard und Klatt selbst darauf hinweisen, daß eine silberhaltige, mit Lithium- und Natriumzusätzen[5]) hergestellte Strontiumsulfidmasse nur rötlich erscheine bei vorsichtigem kurzen Glühen, andernfalls aber keine rote, sondern eine violette Farbe auftrete. Das Glühen sei hier mehr von Einfluß, als der Zusatz. Rötlich leuchtende Steine erhalten Lenard und Klatt ferner durch

---

[1]) Neueste Erfindungen u. Erfahrungen 1890.

[2]) Compt. rend. **107**, 894 (1888).

[3]) Nach dem Referat: Neueste Erf. u. Erf. 1889, S. 88: $^1/_{100}$ $RbCO_3$. Nach Originalbericht $^1/_{1000}$ Rb_2CO_3.

[4]) Lenard u. Klatt, Ann. Phys. **15**, 663 (1904).

[5]) Lenard u. Klatt, Ann. Phys. **15**, 653 (1904), S. 88.

Zufügung von Nickel[1]) zur Calciumsulfidmasse. Die verschiedenen Zusätze scheinen auch hier die Farbe kaum zu beeinflussen. Es wurden mit fast gleichem Resultate verwendet Natriumsulfat, Natriumfluorid, Lithiumsulfat und Calciumfluorid. Mit letzterem Zusatze soll ein tiefes, obgleich rasch abklingendes Rot entstehen, während Lenard und Klatt mit Silberzusatz nach ihren eigenen Angaben niemals ein reines Rot bekommen haben. Nach Waentig, der ein Jahr darauf das gleiche Thema behandelte, sollen Spuren von Platin[2]) eine rötliche Phosphorescenz erzeugen.

Einige der genannten Darstellungsweisen wurden von uns nachgeprüft, zu befriedigenden Resultaten konnten wir aber nicht gelangen. Nach unseren Versuchen führte Baryumsulfat und Kohle niemals zu einem Leuchtstein von einigermaßen gutem Leuchteffekt. Bei dem aus

Muschelkalk, geglüht	10 g
Calciumoxyd	10 g
Seesalz-calc. geglüht	2,5 g
Schwefel	6 g
Strontiumsulfid, frisch geglüht	1,7 g

hergestellten Präparat konnten wir indes ein schwaches orangerotes Leuchten sehen, welches jedoch schon in den ersten Sekunden nach der Magnesiumbelichtung erlosch. Die Becquerelsche Vorschrift, nach der wir

$CaCO_3$	40 g
S	6 g
Rb_2CO_3	0,5 g
Na_2CO_3	0,02 g

$^3/_4$ Stunden lang erhitzten, führte uns, was die rote Farbe anbetrifft, zu einem negativen Resultat, dagegen kam bei der zweiten Calcination das erwähnte Grün sehr schön zur Geltung. Bezüglich der Versuche, die wir auf Grund der Lenardschen Angaben ausführten, wollen wir uns kein Urteil erlauben, da wir bei den Vorschriften ziffernmäßige Angaben vermissen. Die ihren Tabellen entnommene Zusammensetzung der Masse wendeten wir in folgenden Mengenverhältnissen an:

---

[1]) Lenard u. Klatt, Ann. Phys. 15, 233 (1904).
[2]) Waentig, Zeitschr. phys. Chem. 51, 449 (1905).

1. Für die Silber-Strontiumsulfidmasse:

$SrCO_3$	40 g
S	6 g
Na_2SO_4	1 g
Li_2CO_3	2 g
$AgNO_3$-Lösung	1 ccm
(0,08 g $AgNO_3$: 100 H_2O).	

2. Für die Nickel-Calciumsulfidmasse:

CaO	40 g
S	6 g
Na_2SO_4	2 g
Li_2CO_3	2 g
$CaFl_2$	4 g
$NiK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$-Lösung	1 ccm
(3 g $NiK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$: 100 H_2O).	

Trotzdem wir in Anbetracht der erwähnten Empfindlichkeit dieser Steine beim Glühen sehr vorsichtig zu Werke gingen und verschiedene Proben während einer viertel, einer halben und einer ganzen Stunde teils mit einem schwachen Bunsenbrenner erhitzten, teils in einer größeren Flamme und im Rößlerofen glühten, erhielten wir doch in beiden Fällen keine Spur von Rot, sondern ein ausgesprochenes Gelbgrün und Blaugrün.

Eigene Versuche, die wir zur Erzielung roter Leuchtsteine unternahmen, ließen uns von den der Masse meist ein orangegelbes Licht verleihenden Baryumsalzen ausgehen. Eine aus

BaO	20 g
S	3 g
Na_2SO_4	0,5 g
K_2SO_4	0,5 g
Li_2CO_3	1 g
Stärke	1 g
$Bi(NO_3)_3$	1 ccm (0,8 : 100)

bestehende Masse gewährte wegen ihrer steinharten Beschaffenheit und ihrem geringen Leuchteffekte keinen Vorteil für weitere Versuche.

Dagegen erhielten wir immer gute Präparate bei Anwendung von Baryumcarbonat. Die der Becquerelschen Masse analoge, bestehend aus

$BaCO_3$	40 g
S	6 g
Li_2CO_3	1 g,

erwies sich zwar als sehr hart, aber sie zeigte eine ziemlich starke gelbe Phosphorescenz. Von dieser Zusammensetzung ausgehend, suchten wir, ähnlich wie bei der grüngelben Strontiummasse, durch geringe Zusätze die Farbe, Intensität und Dauer des ausgestrahlten Lichtes zu beeinflussen. Unter den verschiedenen Salzen erwies sich hier das Rubidiumnitrat als sehr geeignet. Es leuchtete:

$BaCO_3$	40 g
S	6 g
Li_2CO_3	1 g
$Rb(NO_3)$-Lösung	2 ccm
(0,5 : 100 H_2O),	

nachdem es mit Magnesium und noch besser mit der Quecksilberlampe belichtet war, sehr schön und kräftig orangerot. In der Natur der Sache liegt es aber, daß diese Farbe im Verhältnis zu unseren guten violetten und auch gelbgrünen Steinen viel schneller abklingt. Diesen Prozeß etwas zu verlangsamen, scheint ein größerer Zusatz von Rubidium, wie er folgendem Präparate entspricht:

$BaCO_3$	40 g
S	6 g
Li_2CO_3	1 g
$Rb(NO_3)$-Lösung	4 ccm
(0,5 : 100 H_2O).	

Die Eigenschaft der Phototropie war an diesem Stein besonders schön zu beobachten. Es trat nämlich an Stelle des wie von glühenden Kohlen ausgesandten roten Lichtes nach einiger Zeit ein länger dauerndes gelbes Nachleuchten ein. Dieses konnte auch durch Erhitzen nicht mehr in rotes Licht zurückverwandelt werden. Ferner fiel uns an diesem Präparate auf, daß eine größere Menge von Rubidiumzusatz einen entschiedenen Einfluß auf die Konsistenz der Masse habe und sie lockerer mache. Durch diese guten Erfahrungen mit Rubidiumnitratlösung angeregt, und in Erinnerung der alten Angabe Becquerels von 1:100 Rubidiumcarbonat- und 1:2000 Natriumcarbonatzusatz versuchten wir dieses für unsere Baryumcarbonatmasse zu verwerten. Folgende Zusammensetzung, zu der wir gelangten:

$BaCO_3$	40 g
S	6 g

Li_2CO_3	1 g
Na_2CO_3	0,02 g
Rb_2CO_3	0,47 g

ergab ein vorzügliches Resultat, einen schönen tief orangeroten Leuchtstein von krümeliger Beschaffenheit, der im Vergleiche zu allen bisher erhaltenen roten Phosphoren sehr langsam abklingt.

Zum Schlusse möchten wir noch darauf hinweisen, daß das Gelingen der Darstellung eines guten Leuchtsteines, was den Stoff anbetrifft, auf das genaueste abhängig ist von den verwendeten Substanzen, ihren Mengenverhältnissen und ihrer gegenseitigen Beeinflussung, und daß es trotz scheinbar den gleichen Bedingungen in der Bereitungsweise nicht immer glückt, Leuchtsteine gleicher Qualität herzustellen. Diese Erfahrung mußten wir insbesondere, wie schon erwähnt, bei dem smaragdgrün leuchtenden Phosphor aus Strontiumthiosulfat machen, der öfters einen ganz geringfügigen Leuchteffekt aufwies. Aber auch in Bezug auf die Farbe des ausgestrahlten Lichtes erhielten wir einmal verschiedene Resultate. Es wurde nämlich Calciumoxyd mit den bestimmten Zusätzen ohne Schwefel geglüht und hierauf trat bei nachträglichem Schwefelzusatz und nach einer zweiten Calcination eine rein grüne Farbe auf, während in der Regel auch auf diese Weise violette Steine entstehen. Unterschiede in der Glühtemperatur sind wahrscheinlich als die Ursache anzusehen, wie auch Lenard und Klatt[1]) schon deren Einfluß in Betracht gezogen haben, und man darf sich daher, ohne Zweifel, nur nach den eingehendsten Versuchen ein endgültiges Urteil erlauben.

[1]) Lenard u. Klatt, Ann. Phys. 15, 658 (1904).

Mitteilung aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig.

Synthesen von asymm. Dialkyläpfelsäureestern und Diäthyloxalessigestern;

von

B. Rassow und **R. Bauer.**

I. Allgemeines.

Während sich Oxalester mit Propionsäureester und Buttersäureester durch Einwirkung metallischen Natriums zu Methyl- und Äthyloxalessigester vereinigen läßt, gelingt es nicht, aus Oxalester und Isobuttersäureester den Dimethyloxalessigester herzustellen.

Auf der anderen Seite scheitert die Einführung eines zweiten Methyls in den Monomethyloxalessigester durch Umsetzung der Natriumverbindung mit Jodmethyl an ihrer geringen Reaktionsfähigkeit. Nach den Versuchen von W. Wislicenus und Kiesewetter[1]) bleiben beide Stoffe auch bei langer Einwirkung fast unverändert und die Ausbeute an Dimethyloxalessigester ist äußerst gering.

Wir versuchten daher, durch Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf Oxalester in Gegenwart von Zink zu dem Dimethyloxalessigester zu gelangen.

Statt des erwarteten Ketonsäureesters erhielten wir aber den entsprechenden Oxysäureester: $COOC_2H_5.CH(OH).C(CH_3)_2.COOC_2H_5$. Dieser Verlauf der Reaktion läßt sich nur durch die Annahme erklären, daß das Zink auf den primär gebildeten Ketonsäureester noch reduzierend einwirkt. Führte somit dieser Versuch auch nicht zu dem gewünschten Ziel, so war damit aber eine einfache Synthese ausgeführt für Verbindungen, die bisher nur auf Umwegen zu erhalten waren, nämlich den asymmetrischen Dialkyläpfelsäuren.

Die asymm. Dimethyläpfelsäure ist zuerst von M. Conrad

[1]) Ber. 31, 197 (1898).

und Ruppert aus Glyoxylisobuttersäure durch Einwirkung von Alkali dargestellt worden.

Ferner erhielten dieselbe A. v. Baeyer und Villiger durch Behandeln von asymm. Dimethylbrombernsteinsäure mit Barytwasser.

Der bisher noch nicht bekannte Ester der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure, den wir aus Bromisobuttersäureester und Oxalester durch Zink erhielten, ist ein hellgelbes Öl von schwachem, angenehm ätherischem Geruch. Er siedet unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt bei 248°—250°. Der Ester ist gegen Oxydationsmittel, z. B. alkalische Permanganatlösung, sehr beständig; die Umwandlung in den zugehörigen Ketonester gelang uns daher nicht. Dagegen läßt er sich glatt acetylieren und liefert durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure einen Nitryldimethyläpfelsäureester:

$$COOC_2H_5.CH(ONO_2).C(CH_3)_2.COOC_2H_5.$$

Die Versuche zur Benzoylierung des Esters schlugen fehl.

Umsetzungen von Halogenfettsäureestern mit carbonylhaltigen Verbindungen sind schon früher mehrfach studiert. R. Fittig und C. Daimler[1]) z. B. erhielten bei der Einwirkung von Chloressigester auf Oxalester bei Gegenwart von Zink den Ketipinsäureester. Nebenher erhielten sie ein öliges Produkt, das nach ihrer Ansicht mit dem von W. Wislicenus beschriebenen Oxalessigester identisch ist. Auf diese Beobachtung, die sie durch keine Analysen bestätigten, sind sie später nicht wieder zurückgekommen. Ferner hat S. Reformatsky in Gemeinschaft mit Jaworsky die Einwirkung von α-Halogenfettsäureestern auf Aldehyde und Ketone bei Gegenwart von Zink zur Synthese vom Oxydihydrosorbinsäuren angewandt.[2]) Im Anschluß an diese Arbeiten haben sodann N. Zelinsky und J. Gutt[3]) eine Untersuchung veröffentlicht. Sie ersetzten bei den von Reformatsky ausgeführten Synthesen das Zink durch Magnesium und gelangten zu den gleichen Verbindungen wie dieser.[4])

---

[1]) Ber. 20, 202 (1887).

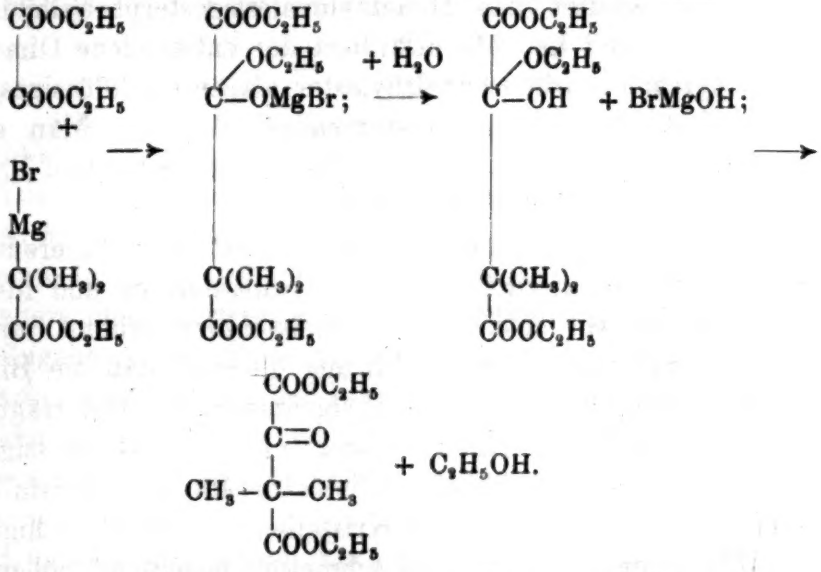
[2]) Ber. 20, 1210 (1887); 28, 2842 (1895); 35, 3633 (1902).

[3]) Ber. 35, 2140 (1902).

[4]) In neuester Zeit, als bereits die vorliegende Arbeit abgeschlossen

Als wir bei der Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf Oxalester das Zink durch Magnesium ersetzten, verlief die Reaktion anders: wir erhielten als Hauptprodukt den gesuchten Ketonsäureester. Eine Reduktion durch das Magnesium tritt nicht oder nur in sehr geringem Maße ein. Somit bildet diese Reaktion eine einfache Darstellungsmethode für Dialkyloxalessigester, entsprechend den Gleichungen:

$$Br.C(CH_3)_2.COOC_2H_5 + Mg = Br.Mg.C(CH_3)_2COOC_2H_5.$$



Der Dimethyloxalessigester ist ein Öl von gelblicher Farbe, die bei längerem Aufbewahren immer mehr verblaßt. Er besitzt einen sehr charakteristischen und außerordentlich anhaftenden Geruch. In Übereinstimmung mit W. Wislicenus und Kiesewetter fanden wir, daß der Ester unter gewöhnlichem Druck bei 225°—230° siedet, ohne wie Oxalessigester oder seine Monoalkylderivate Kohlenoxyd abzuspalten. Die Verseifung mit alkoholischem Kali lieferte Oxalsäure und Isobuttersäure. Mit Phenylhydrazin erhält man ein bei 90° schmelzendes Phenylhydrazon. Dieses besitzt die Eigenschaft

---

war, wurde von J. Zeltner eine Untersuchung veröffentlicht über die Einwirkung von Magnesium auf Bromfettsäureester allein. Bei dieser Reaktion entstehen Ketonsäureester vom Typus des Propionylpropionsäureesters:

$$CH_3.CH_2.CO.CH(CH_3).COOC_2H_5.$$

Ber. 41, 589 (1908).

der Phototropie; unter der Einwirkung des Lichtes findet ein Farbenwechsel von weiß zu gelb statt.

Während nach Angaben von W. Wislicenus dieses Hydrazon keine Neigung besitzt, in gleicher Weise wie das Phenylhydrazon des Oxalessigesters und Methyloxalessigesters unter Abspaltung von Alkohol in das entsprechende Pyrazolon überzugehen, gelang es uns, durch Anwendung von höherer Temperatur diese Reaktion durchzuführen. Beim Erhitzen über 200° spaltet das Dimethyloxalessigesterphenylhydrazon Alkohol ab, und bei 250° destilliert der entstandene Dimethylphenylpyrazoloncarbonsäureäthylester als ein dickflüssiges, gelbes, sofort zu Kristallen erstarrendes Öl über. Man erhält den Körper auch direkt aus Dimethyloxalessigester und Phenylhydrazin bei höherer Temperatur.

Allerdings geht diese Reaktion erst bei längerem Erwärmen und schwieriger als beim Oxalessigester und Methyloxalessigester vor sich. Diese Beobachtung stimmt mit der von Knorr[1]) gemachten Erfahrung überein, daß die Bildung des Pyrazolons aus dem Dimethylacetessigester viel träger erfolgt, als bei dem Acetessigester und Methylacetessigester. Der Dimethylphenylpyrazoloncarbonsäureäthylester kristallisiert in glänzenden, würfelförmigen Kristallen, die bei 81° schmelzen.

Die niederen Homologen schmelzen bedeutend höher. Es besitzt:

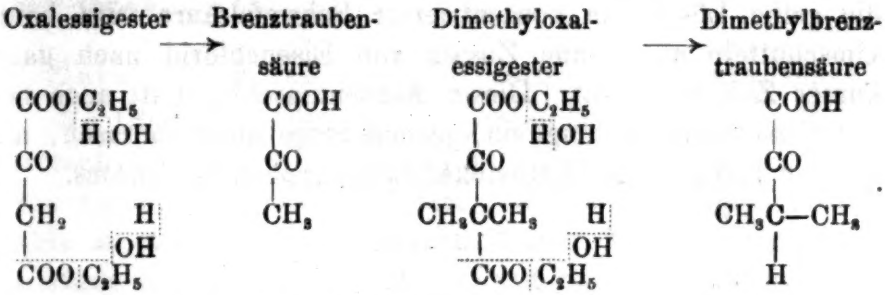
	Schmelzp.
Phenylpyrazoloncarbonsäureäthylester:	180°—182°
Methylphenylpyrazoloncarbonsäureäthylester:	148°—149°
Dimethylphenylpyrazoloncarbonsäureäthylester:	81°

Die Verseifung des Dimethyloxalessigesters mit konz. Salzsäure in der Kälte, die nach Angaben von Michael und Bucher[2]) und L. J. Simon[3]) beim Oxalessigester leicht gelingt, ja sogar quantitativ verlaufen soll, ergab trotz mehrfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen immer nur ölige Produkte, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Die Resultate der Elementaranalysen wiesen darauf hin, daß in diesen Ölen ein saurer Ester vorliegt.

---

[1]) Ann. Chem. 238, 165 (1887).
[2]) Ber. 29, 1792 (1896).
[3]) Chem. Centralbl. 1904 (1), S. 85.

Bei der für die Ketonsäureester so charakteristischen „Ketonspaltung" entsteht aus dem Oxalessigester Brenztraubensäure neben Kohlendioxyd. In gleicher Weise liefert der Dimethyloxalessigester eine Dimethylbrenztraubensäure, die Isobutyrylameisensäure.



Die Isobutyrylameisensäure ist zuerst von K. Brunner[1]) und A. Franke und L. Kohn[2]) durch Verseifen ihres Amides, das man aus dem Isobutyrylcyanid erhält, dargestellt worden. Besonders charakteristisch ist das Phenylhydrazon, das sofort auf Zugabe einer warmen, wäßrigen Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat zu der Lösung der Säure in dicken, gelben Flocken ausfällt. Während die Versuche zur Herstellung des Oximes erfolglos blieben, gelang es uns, ein Semicarbazon zu erhalten.

Um die allgemeine Verwendbarkeit der Synthese von Dialkyloxalessigestern zu prüfen, ließen wir sodann α-Bromdiäthylessigester auf Oxalester bei Gegenwart von Magnesium einwirken. Die Reaktion verläuft in gleicher Weise, wie bei der Dimethylverbindung; das entstandene Produkt ist der Diäthyloxalessigester. Seine Eigenschaften sind denen des Dimethyloxalessigesters sehr ähnlich. Er besitzt ebenfalls frisch hergestellt eine gelbliche Farbe und wird mit der Zeit farblos; auch sein Geruch erinnert an den der Dimethylverbindung. Seine Reaktionsfähigkeit scheint aber geringer zu sein, denn die Bildung des Phenylhydrazons verläuft nicht so glatt, wie beim Dimethyloxalessigester. Das Diäthyloxalessigesterphenylhydrazon kristallisiert in prismatischen, farblosen Kristallen, die bei 86° schmelzen. Es zeigt die folgende, für Hydrazone charakteristische Reaktion:

---

[1]) Wien. Monatsh. **15**, 761 (1894).
[2]) Wien. Monatsh. **20**, 886 (1899).

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit citronengelber Farbe; durch Zufügen eines Tropfens Eisenchloridlösung tritt eine purpurrote Färbung auf. Diese auf einer Oxydationswirkung beruhende Reaktion geht übrigens schon durch Einwirkung des Luftsauerstoffs vor sich; denn die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Umschütteln auch ohne Zusatz von Eisenchlorid nach ganz kurzer Zeit purpurrot. Dieser Farbenumschlag tritt auch bei der Dimethylverbindung ein, jedoch lange nicht so rasch, als bei der Lösung des Diäthyloxalessigesterphenylhydrazons.

II. Experimentelles.

A. 1. Herstellung des Dimethyläpfelsäurediäthylesters.

Eine Mischung von Bromisobuttersäureester und Oxalester (je 1 Mol) wird mit Zink ($2^1/_2$ Mol) in Form von Zinkspänen und unter Zusatz von etwas amalgamiertem Zink unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang auf 60°—65° erwärmt. Nach kurzer Zeit beginnt die Reaktion sich durch eine Gelbfärbung und dann durch Ausscheidung gelbbrauner, unlöslicher Flocken kenntlich zu machen. Das Reaktionsgemisch wird allmählich dickflüssiger und bildet schließlich eine braune, harzige Masse. Man zersetzt sie mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure und nimmt das sich abscheidende Öl in Äther auf. Nach dem Verdunsten des Äthers wird das Rohprodukt unter vermindertem Druck destilliert. Es geht in den meisten Fällen zwischen 70°—170° unter einem Druck von 11—15 mm über. Der unter 100° siedende Vorlauf erweist sich als stark bromhaltig und besteht aus den nicht in Reaktion getretenen Estern. Der über 100° übergehende Teil muß einer fraktionierten Destillation unterworfen werden. Schließlich siedet die Hauptfraktion konstant bei 123°—124° unter 12—13 mm Druck.

0,1977 g Substanz gaben 0,3944 g CO_2 und 0,1453 g H_2O.
0,2088 g Substanz gaben 0,4165 g CO_2 und 0,1584 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_5$:	Gefunden:	
C	55,00	54,41	54,40 %
H	8,31	8,22	8,49 „ .

Die Ausbeute schwankt zwischen 35—40 % der Theorie. Der Brechungskoeffizient für Natriumlicht beträgt bei 21° 1,4357; das spezifische Gewicht ist bei 15° 1,076. Die Molekularrefraktion berechnet sich daraus zu 52,707. Unter Atmosphärendruck destilliert der Ester fast unzersetzt bei 248°—250°.

2. Herstellung des Acetyldimethyläpfelsäureesters.

5 g Dimethyläpfelsäureester wurden langsam in 30 g Essigsäureanhydrid, das mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vermischt war, eingegossen. Nach 24-stündigem Stehen wurde zu dem Reaktionsprodukt Wasser hinzugegeben. Das Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen, über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Die Hauptmenge ging bei einem Druck von 14 mm zwischen 140°—142° über. Ohne weitere Fraktionierung wurde eine Elementaranalyse ausgeführt, mit folgendem Resultate:

0,2117 g Substanz gaben 0,4328 g CO_2 und 0,1444 g H_2O.

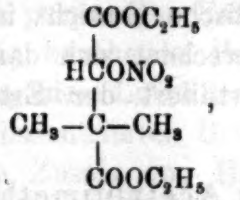
	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_6$:	Gefunden:
C	55,35	55,76 %
H	7,75	7,63 „ .

Der Acetyldimethyläpfelsäureester ist ein wasserhelles Öl; sein Geruch ist etwas stärker, als der des Dimethyläpfelsäureesters.

3. Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethyläpfelsäureester.

In ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 30 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,41 werden 10 g Ester eingetragen und $^3/_4$ Stunden lang damit geschüttelt. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man eine weitere $^3/_4$ Stunde auf 50° unter öfterem Umschütteln. Das Reaktionsgemisch gießt man sodann in Eiswasser und nimmt den entstandenen Salpetersäureester in Äther auf. Nachdem man die ätherische Lösung mit verdünnter Sodalösung gewaschen hat, trocknet man sie mit geglühtem Natriumsulfat. Das beim Verdunsten des Äthers hinterbleibende Öl wird unter vermindertem Druck destilliert. Bei einem Druck von 11 mm geht bei 128° ein wasserhelles Öl über.

Die Elementaranalyse des so erhaltenen Produktes ergab Resultate, die auf eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{17}O_7N$:



einen Nitryldimethyläpfelsäureester, schließen lassen.

0,2004 g Subrtanz gaben 0,3387 g CO_2 und 0,1139 g H_2O.
0,1867 g Substanz gaben 0,3207 g CO_2 und 0,1068 g H_2O.
0,1868 g Substanz gaben 8,3 ccm N bei 16° und 767 mm

	Berechnet für $C_{10}H_{17}O_7N$:	Gefunden:	
C	45,60	46,09	46,85 %
H	6,51	6,36	6,40 „
N	5,34	—	5,30 „.

Der Ester ist ein farbloses Öl, er besitzt einen ähnlichen Geruch wie Dimethyläpfelsäureester. Bei 22° beträgt der Brechungskoeffizient für Natriumlicht 1,4371.

4. Darstellung der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure.

Man erwärmt den Ester mit alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad; dann säuert man an und extrahiert die freie Säure mit Äther. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelbes Öl, das nach einiger Zeit fest wird. Man reinigt das Rohprodukt am besten durch mehrfaches Umkristallisieren aus Essigäther und Petroläther. Die Kristalle lösen sich sehr leicht in Essigäther, besonders beim Erwärmen. Gibt man dann Petroläther hinzu, bis in der Wärme eine Trübung entsteht, so erhält man beim Abkühlen die Säure in schönen, glänzenden, blättrigen Kristallen. Sie besitzt den Schmelzp. 129°.

In Wasser, Äther, Alkohol, Essigäther ist sie leicht löslich; schwer oder gar nicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Petroläther, Chlorbenzol.

0,2025 g Substanz gaben 0,3302 g CO_2 und 0,1102 g H_2O.
0,1574 g Substanz gaben 0,2582 g CO_2 und 0,0825 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$:	Gefunden:	
C	44,42	44,47	44,74 %
H	6,22	6,09	6,06 „.

Von der Säure wurde auch das Silbersalz hergestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Säure in verdünnter Natronlauge gelöst und Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzugefügt. Auf Zugabe von Silbernitrat fiel das weiße Silbersalz aus. Eine Silberbestimmung ergab folgendes Resultat.

	Berechnet für $C_6H_8O_5Ag_2$:	Gefunden:
Ag	57,00	57,40 %.

Eine Probe der Säure führten wir in die Acetylverbindung über, nach der von v. Baeyer und Villiger[1]) angegebenen Vorschrift. Die Säure wurde mehrmals mit frisch destilliertem Acetylchlorid übergossen und längere Zeit stehen gelassen. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad hinterblieb ein gelbliches, zähes Öl, das beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure nach einigen Stunden zu farblosen Kristallen erstarrte. In Übereinstimmung mit v. Baeyer und Villiger fanden wir den Schmelzpunkt zu 140°.

B. 1. Herstellung des Dimethyloxalessigsäurediäthylesters

Bei dieser Synthese verfuhren wir im wesentlichen nach der Methode, die Zelinsky und Gutt[2]) bei den Kondensationen von Halogenfettsäureestern mit Aldehyden und Ketonen angewendet haben.

Ein Gemisch von 50 g Bromisobuttersäureester, 37,5 g Oxalester und ungefähr 40 g absolutem, über Natrium getrocknetem Äther erwärmt man mit 6,5 g Magnesium (in Form von Pulver oder Spänen). Zur Einleitung der Reaktion gibt man etwas Magnesium, das nach den Angaben von P. Ehrlich und F. Sachs[3]) mit Äthylbromid oder in diesem Falle besser mit Bromisobuttersäureester angeätzt ist, hinzu. Sofort beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, und nach einiger Zeit erfolgt die Ausscheidung von gelbbraunen, unlöslichen Flocken, die nach 8—10 Stunden in den meisten Fällen beendet ist. Man erkennt dies daran, daß das Magnesium bis auf geringe Anteile verschwindet. Der Kolbeninhalt bildet

---

[1]) Ber. 30, 1958 (1897).
[2]) Ber. 35, 2140, 3633 (1902). [3]) Ber. 36, 4296 (1903).

dann eine gelbbraune, zähflüssige Masse, ein Gemisch von Organomagnesiumverbindungen, das in sämtlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Dieses Produkt zersetzt man mit sehr verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure; das sich hierbei abscheidende Öl nimmt man gleichzeitig in Äther auf. Das beim Verdunsten des Äthers hinterbleibende braun gefärbte Rohprodukt wird unter vermindertem Druck destilliert. Dabei geht bis 100° ein Vorlauf über, der stark bromhaltig ist und hauptsächlich aus unverändertem Bromisobuttersäureester und Oxalester besteht. Von 100°—180° erhält man eine Reihe von Fraktionen, die mit steigendem Siedepunkt immer dunkler gelb gefärbt sind. Man muß daher mehrmals fraktioniert destillieren, um den Dimethyloxalessigester hinreichend rein zu gewinnen. Schließlich kocht die Hauptfraktion unter einem Druck von 11 mm bei 115°—120°. Aus 100 g Bromisobuttersäureester erhielten wir 30—40 g Ketonester.

Die Elementaranalyse lieferte Resultate, die auf die Formel des Dimethyloxalessigesters

$$CO_2(C_2H_5).CO.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$$

stimmen.

0,2097 g Substanz gaben 0,4264 g CO_2 und 0,1444 g H_2O.
0,2283 g Substanz gaben 0,4660 g CO_2 und 0,1608 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_5$:	Gefunden:	
C	55,52	55,46	55,67 %
H	7,46	7,70	7,88 „ .

Der Dimethyloxalessigester besitzt frisch hergestellt eine gelbliche Farbe, die bei längerem Aufbewahren verblaßt. Sein Geruch ist bedeutend schärfer, als der des gewöhnlichen Oxalessigesters, und vor allem außerordentlich anhaftend. Das spezifische Gewicht beträgt bei 15° 1,05; er zeigt bei 22° den Brechungskoeffizient 1,4313 für Natriumlicht. Die Molekularrefraktion berechnet sich daraus zu 53,31. Der Ester siedet unter Atmosphärendruck bei 230°, ohne Kohlenoxyd abzuspalten.

2. Spaltung des Dimethyloxalessigesters mittels alkoholischer Kalilauge.

Die Spaltung des Dimethyloxalessigesters zu Oxalsäure und Isobuttersäure mittels alkoholischer Kalilauge ist schon

ist schon von W. Wislicenus und Kiesewetter ausgeführt worden.

Bei mehrstündigem Erwärmen des Esters mit alkoholischer Kalilauge scheidet sich oxalsaures Kalium ab. Aus dem Filtrat kann man durch Ansäuern mit Schwefelsäure die Isobuttersäure gewinnen. Zur Analyse stellten wir daraus in üblicher Weise das Silbersalz her, das sich aber beim Versuche, es aus heißem Wasser umzukristallisieren, braun färbte. Die Silberbestimmung lieferte infolgedessen auch einen zu hohen Wert.

0,1064 g Substanz gaben 0,0597 g Ag.

	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	55,36	56,11 %.

3. Verseifung des Dimethyloxalessigesters mit konzentrierter Salzsäure.

Wir arbeiteten hierbei nach den Vorschriften, die Michael und Büchner für den Oxalessigester angegeben haben. Läßt man den Dimethyloxalessigester mit rauchender Salzsäure längere Zeit unter öfterem Umschütteln stehen, so geht er allmählich in Lösung. Diese schüttelten wir mit Äther aus und erhielten nach dem Verdunsten desselben als Rückstand ein hellgelbes Öl. Dieses war unter keinen Umständen zum Kristallisieren zu bringen. Es wurde daher ohne jede weitere Reinigung von diesem Produkt eine Elementaranalyse ausgeführt.

Die Resultate lassen darauf schließen, daß die Hydrolyse nur bis zur Bildung eines sauren Esters gegangen ist.

0,3037 g Substanz gaben 0,5774 g CO_2 und 0,1956 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_5$:	Gefunden:
C	51,19	51,85 %
H	6,40	7,21 „.

Die Substanz spaltet beim Erwärmen auf 180° Kohlendioxyd und Kohlenoxyd ab.

4. Spaltung des Dimethyloxalesters durch Säuren in der Wärme (Ketonspaltung).

Kocht man Dimethyloxalessigester mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so geht er im Verlaufe von einigen Stunden in Lösung. Der Verlauf der Reaktion macht sich durch eine Entwicklung von Kohlensäure bemerkbar. Nach

dem Abkühlen kann man aus der wäßrigen Lösung die entstandenen Spaltungsprodukte mit Äther extrahieren. Sie bestehen fast vollständig aus Säuren, denn beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung geht so gut wie alles in diese über. Man scheidet daraus die Säuren durch Zusatz von Mineralsäuren wieder ab und nimmt sie in Äther auf. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers erhält man dann ein dickes, farbloses Öl.

Unter einem Druck von 12 mm destilliert die Hauptmenge davon zwischen 60°—100°. Die Substanz läßt sich aber auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren und geht dann konstant bei 170°—175° über. Das Destillat erstarrt in der Vorlage zu blättrigen Kristallen, die aber bei längerem Stehen an der Luft wieder ölig werden.

Nach diesem Verhalten mußte eine sehr hygroskopische Säure vorliegen. Zur Analyse führten wir sie deshalb in ihr Silbersalz über. Dieses ist in heißem Wasser leicht löslich und läßt sich daraus umkristallisieren. Beim Abkühlen erhält man es in schönen blättrigen Kristallen.

Aus den Resultaten der Verbrennung läßt sich eine Verbindung von der Formel: $C_5H_7O_3Ag$ berechnen.

0,1762 g Substanz gaben 0,1688 g CO_2 und 0,0486 g H_2O.
0,2125 g Substanz gaben 0,1040 g Ag.

	Berechnet für $C_5H_7O_3Ag$:	Gefunden:
C	26,91	26,13 %
H	3,16	3,09 „
Ag	48,4	48,94 „ .

Diese Zusammensetzung entspricht dem Silbersalz der Isobutyrylameisensäure, $CH(CH_3)_2CO.CO_2H$.

Die Eigenschaften sowohl der freien Säure, als auch des Silbersalzes stimmen überein mit den Angaben, die von K. Brunner[1]) und von A. Franke und L. Cohn[2]) gemacht sind.

5. Herstellung des Phenylhydrazons des Dimethyloxalessigesters.

Nach der von E. Fischer angegebenen Vorschrift zur Darstellung von Phenylhydrazonen erhält man das Dimethyloxalessigesterhydrazon mit den von W. Wislicenus und Kiesewetter angegebenen Eigenschaften in sehr guter Aus-

[1]) Wien. Monatsh. 15, 761 (1894). [2]) Das. 20, 886 (1899).

beute. Eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und überschüssigem Natriumacetat wird mit dem Dimethyloxalessigester in alkoholischer Lösung gemischt und mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Destilliert man dann den Alkohol teilweise ab, so entsteht eine Trübung, und beim Abkühlen kristallisiert das Hydrazon in weißen, glänzenden, prismatischen Kristallen aus. Aus mäßig verdünntem Alkohol läßt sich die Verbindung leicht umkristallisieren. Sie schmilzt dann bei 89°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit reingelber Farbe; auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung tritt eine violette Färbung auf.

An dem Phenylhydrazon beobachtete ich die Eigenschaft der Phototropie. Herr Prof. Dr. H. Stobbe hatte die Liebenswürdigkeit durch Herrn Dr. Härtel die Verbindung darauf hin näher untersuchen zu lassen, wofür wir an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten.

Beim Bestrahlen mit elektrischem Bogenlicht färbt sich das Hydrazon binnen wenigen Minuten rein citronengelb; die Färbung nimmt im Laufe einer Stunde noch an Intensität zu; in der Dunkelheit geht sie bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, schneller beim Erwärmen zurück.[1])

6. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dimethyloxalessigester bei höherer Temperatur.

Zu Dimethyloxalessigester gibt man die äquimolekulare Menge von frisch im Vakuum destilliertem Phenylhydrazin. Das Gemisch erwärmt sich dabei ziemlich stark. Man erhitzt nun erst einige Stunden lang auf 100°; die Reaktion gibt sich durch eine Abscheidung von Wassertröpfchen zu erkennen. Geht man jetzt allmählich mit der Temperatur höher, so entweicht zuerst das Wasser. Sodann verflüchtigen sich leicht brennbare Substanzen, Alkohol neben unverändertem Phenylhydrazin und seinen Zersetzungsprodukten. Schließlich hält man die Temperatur noch ungefähr 10 Stunden lang auf 190° bis 200°. Das Reaktionsgemisch färbt sich immer dunkler und wird dickflüssig. Dieses in der Kälte eine teerähnliche Masse bildende Produkt löst man am besten in Äther auf und behandelt die ätherische Lösung nacheinander mit verdünnter

[1]) Ann. Chem. **359**, 47 (1908).

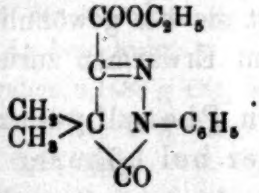
Schwefelsäure und mit verdünnter Sodalösung. Der im Äther verbleibende neutrale Teil erstarrt nach dem Verdunsten des Äthers fast vollständig. Von den schwarzfärbenden, öligen Beimengungen kann man durch Absaugen und Aufstreichen auf Ton eine weiße kristallinische Substanz trennen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus absolutem Alkohol kann man sie leicht rein erhalten in farblosen, glänzenden, würfelförmigen Kristallen. Sie besitzen den Schmelzp. 81°.

Die Resultate der Elementaranalysen stimmen auf eine Verbindung von der Formel: $C_{14}H_{16}O_3N_2$.

0,2024 g Substanz gaben 0,4812 g CO_2 und 0,1204 g H_2O.
0,2019 g Substanz gaben 0,4801 g CO_2 und 0,1128 g H_2O.
0,2076 g Substanz gaben 20 ccm N bei 24° und 750 mm.
0,1887 g Substanz gaben 18 ccm N bei 19° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_3N_2$:	Gefunden:	
C	64,6	64,84	64,85 %
H	6,1	6,55	6,25 „
N	10,8	10,65	10,82 „.

Dieser Zusammensetzung entspricht ein Dimethylphenylpyrazoloncarbonsäureäthylester:



Die Substanz ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Dagegen löst sie sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen zeigen sämtlich, mit Ausnahme der in Petroläther, eine deutliche blaue Fluorescenz.

7. Herstellung des Dimethyloxalessigester-Semicarbazons.

Bei der Herstellung des Semicarbazons arbeiteten wir nach einer Vorschrift von Thiele[1]), die v. Baeyer mit Erfolg bei solchen Verbindungen der Terpenreihe angewendet hat, deren Oxime sich wegen ihrer öligen Beschaffenheit nicht zur Isolierung eigneten.

Man löst Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser, fügt eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat hinzu und dann

[1]) Ber. 27, 1918 (1894).

den Ketonsäureester. Schließlich sorgt man durch Zugabe von Wasser oder von Alkohol dafür, daß die Mischung klar bleibt. Oder man verfährt so, daß man den Ester und die äquivalente Menge Semicarbazidchlorhydrat in verdünntem Alkohol löst und verdünnte Sodalösung hinzufügt. Man erwärmt in beiden Fällen ein bis zwei Stunden lang gelinde und extrahiert nach mehrtätigem Stehen das gebildete Semicarbazon mit Äther.

Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt jedesmal ein gelbes, dickflüssiges Öl, das zuerst gar keine Neigung zum Kristallisieren zeigt. Bei sehr langem Aufbewahren über konzentrierter Schwefelsäure scheiden sich schließlich aus den Ölen farblose Kristalle aus. Sie lösen sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und lassen sich leicht aus kochendem Petroläther umkristallisieren; einmal von den öligen Beimengungen getrennt, besitzen sie ein großes Kristallisationsvermögen. Die Kristalle bilden dünne sechsseitige Blättchen, die den Schmelzpunkt 95° besitzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat.

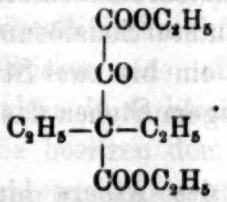
0,1942 g Substanz gaben 26,1 ccm N bei 18° und 763 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{19}O_5N_3$:	Gefunden:
N	15,40	15,59 %.

C. 1. Herstellung des Diäthyloxalessigsäurediäthylesters.

Bei der Synthese des Diäthyloxalessigesters verfährt man in gleicher Weise, die oben (S. 95) für den Dimethyloxalessigester beschrieben wurde. Auf 25 g α-Bromdiäthylessigester wendet man 16,5 g Oxalester, 2,75 g Magnesium und ca. 10 g absoluten Äther an. Die Reaktion leitet man wieder ein durch Zufügen von etwas mit Äthylbromid angeätztem Magnesium. Der Bromdiäthylessigester reagiert aber etwas träger als der Bromisobuttersäureester. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit oder von zu großen Mengen Äthers kann man das Gemisch der Ester mit dem Magnesium mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmen, ohne daß eine Reaktion beginnt. Bei normalem Verlauf tritt aber nach kurzer Zeit eine Gelbfärbung ein. Die Masse verdickt sich immer mehr durch ausgeschiedene Magnesiumverbindungen. Nach ca. 8 Stunden ist die Reaktion in den meisten Fällen beendet. Das Roh-

produkt isoliert man in gleicher Weise wie beim Dimethyloxalessigester. Durch Destillation unter vermindertem Druck erhält man dann nach mehrmaliger Fraktionierung den reinen Diäthylessigester,



Er siedet unter einem Druck von 12 mm bei 134°—136°.

0,2304 g Substanz gaben 0,4960 g CO_2 und 0,1805 g H_2O.
0,2000 g Substanz gaben 0,4344 g CO_2 und 0,1554 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_5$:	Gefunden:	
C	58,98	58,71	59,23 %
H	8,25	8,76	8,69 „ .

2. Herstellung des Phenylhydrazons des Diäthyloxalessigesters.

Die bei dem Dimethyloxalessigester leicht verlaufende Bildung des Phenylhydrazons geht beim Diäthyloxalessigester nicht so leicht von statten. Durch Erwärmen des Esters mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erhält man ein dunkelbraunes, dickflüssiges Öl, das nur geringe Neigung zum Kristallisieren besitzt. Bei längerem Stehen scheidet sich aus dem Öl das Hydrazon in farblosen, prismatischen Kristallen aus. Es besitzt den Schmelzpunkt 86°.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

III. Über Cyanbenzylamine;

von

O. Fischer und H. Wolter.

Die hier beschriebenen Versuche bezweckten in erster Linie den noch unbekannten o-Cyanbenzaldehyd zu gewinnen. Während sich nämlich der m- und p-Cyanbenzaldehyd durch Einwirkung von Kupfernitrat bzw. Silbernitrat auf die entsprechenden Cyanbenzylchloride oder Cyanbenzalchloride erhalten

lassen,[1]) erwiesen sich diese Verfahren als unbrauchbar für die Darstellung der Orthoverbindung. Th. Posner erhielt z. B. beim Kochen von o-Cyanbenzylchlorid mit Kupfernitratlösung unter NH_3-Abspaltung Phtalid $C_8H_6O_2$. Von der Ansicht ausgehend, die verseifende Wirkung der Mineralsäure aufzuheben, setzte Posner feinverteiltes $CaCO_3$ zu. Er erhielt dann ein braunes Öl, das teilweise kristallinisch erstarrte und Fehlingsche Lösung reduzierte. Es wurde aber der gesuchte Aldehyd auch hierbei nicht sicher nachgewiesen. Jedoch gelang es Posner, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf o-Cyanbenzalchlorid das o-Cyanbenzaldoxim neben Phtalimid und Salmiak zu gewinnen. Auch die Versuche, den Orthoaldehyd nach Sandmeyer aus o-Amidobenzaldehyd darzustellen, scheinen erfolglos gewesen zu sein, da bisher auf diesem Wege nur der m-Cyanbenzaldehyd[2]) und der p-Cyanbenzaldehyd, wenn auch in geringer Ausbeute, gewonnen wurden. W. Landsberger[3]) versuchte, vom o-Cyanbenzylanilin aus über das o-Cyanbenzalanilin und dessen nachherige Spaltung zum o-Cyanbenzaldehyd zu kommen. Er versuchte also auf einem Wege zum Ziel zu gelangen, den zuerst der eine von uns betreten hat[4]), nämlich die Gruppe $R.CH_2—NH—R$ durch Oxydation mit salpetriger Säure in $R.CH{=}N.R$ zu verwandeln, die darauf mit Säuren leicht in Aldehyd und Amin spaltbar ist. Ein ähnliches Verfahren ist später zur Darstellung, besonders von Nitrobenzaldehyden, von den Farbwerken Höchst a/M. patentamtlich geschützt worden, wobei als passende Oxydationsmittel Chromate und Permanganate empfohlen wurden. Landsberger kam hierbei nicht zum o-Cyanbenzaldehyd, sondern hauptsächlich zum Phtalanil. Die Ursache des Mißlingens dieser Reaktion ist also wieder die leichte Verseifbarkeit der Cyangruppe in Orthostellung, sowie die leichte Oxydierbarkeit der CH_2-Gruppe zur Carbonylgruppe.

Es schien nun noch möglich, auf dem von O. Fischer (a. a. O.) angegebenen Wege, nämlich Darstellung der Nitrosamine der Cyanbenzylaniline und deren Behandlung mit alko-

---

[1]) Ber. 24, 2421 (1891) (Reinglass); Ber. 33, 2624 (1900) (Moses); Ber. 30, 1693 (1897).

[2]) D.R.P. 70537; Frdl. III, 162. [3]) Ber. 31, 2882 (1898).

[4]) O. Fischer, Ann. Chem. 241, 331 (1887).

holischer Salzsäure, zu den Cyanbenzaldehyden zu gelangen. Es wurden daher die Nitrosamine von Cyanbenzylaminen und -anilinen dargestellt und untersucht, wobei sich herausstellte, daß man unter Umständen, jedoch bisher nicht bei den Orthocyanverbindungen, zu Cyanbenzaldehyden gelangen kann. Wir fassen die aus dem experimentellen Teil sich ergebenden Resultate hier kurz zusammen:

1. Die Stellung der Cyangruppe in den sekundären Benzylaminen ist entscheidend für die Bildung der Nitrosamine; die Orthocyanverbindung gibt nach den gewöhnlichen Methoden (Einwirkung von salpetriger Säure oder von Alkylnitriten) kein Nitrosamin.

2. Die überaus leichte Verseifbarkeit der in Orthostellung befindlichen Cyangruppe ist die Ursache, daß es bisher weder durch Versuche früherer Forscher noch durch die unsrigen geglückt ist, den o-Cyanbenzylalkohol oder o-Cyanbenzaldehyd zu gewinnen.

3. Bei der Verseifung der o-Cyangruppe unter den im experimentellen Teil geschilderten Bedingungen tritt vielmehr sehr leicht Ringschluß ein unter Bildung von Phtalidderivaten oder deren Oxydationsprodukten — den Phtalimiden; wie dies ja auch schon bei ähnlichen Versuchen von anderen Bearbeitern, wie Gabriel, Kassirer, Posner und Landsberger[1]) beobachtet wurde.

4. Die von O. Fischer entdeckte Reaktion der Bildung von aromatischen Aldehyden aus Benzylanilinen durch intermediäre Oxydation derselben zu Benzalverbindungen verläuft, falls man zur Oxydation energisch wirkende Mittel, wie Permanganate, verwendet, nicht eindeutig, da hierbei auch Benzoylverbindungen gebildet werden.

5. Die Phtalidime, besonders die aliphatischen, wie N-Methylphtalidimin usw., die man aus den Orthocyanbenzylaminen durch vorsichtige Verseifung leicht und bequem gewinnen kann, sind äußerst oxydabel, da schon durch den Sauerstoff der Luft z. B. beim Kochen mit lufthaltiger Tierkohle Oxydation zu Phtalimiden eintritt.

---

[1]) Vgl. besonders Ber. 25, 3018 (1892).

Experimenteller Teil.

o-Cyanbenzylchlorid. Dasselbe wurde nach der trefflichen Vorschrift von S. Gabriel und Otto[1]) dargestellt. Wir chlorierten aber bei nicht höherer Temperatur als 150°—160° und zwar bei indirektem Sonnenlicht, da bei vollem grellen Lichte die Chlorierung zu rasch und unter Bildung von Zersetzungsprodukten verläuft. Das rohe o-Cyanbenzylchlorid wurde zunächst mit Petroläther, dann mit einem Gemisch von Petroläther und Äther gewaschen, es war dann rein weiß.

o-Cyanbenzylanilin. Dieser Körper wurde nach W. Landsberger[2]) gewonnen, wobei beobachtet wurde, daß bei der Einwirkung von o-Cyanbenzylchlorid auf überschüssiges Anilin auch etwas Phtalidanil entsteht, dies bleibt beim Auflösen des Rohprodukts in verdünnter Salzsäure zurück. Es wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol in weißen glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 162°—163° erhalten und erwies sich als identisch mit dem zuerst von Hessert gewonnenen Körper (Hessert gibt den Schmelzp. 160° an). Die Analyse des bei 110° getrockneten Phtalidanils ergab:

0,1724 g gaben 10,6 ccm N bei 21° und 741 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO$:	Gefunden:
N	6,7	6,7 %.

Löst man o-Cyanbenzylanilin in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so fällt mit Nitritlösung nichts aus, vielmehr wurde durch Alkali die ursprüngliche Base fast vollständig wieder ausgefällt. Ebenso wurde auch bei der Einwirkung von Amylnitrit in absolutem Alkohol oder Äther nach Zusatz von Eisessig oder Mineralsäure ein Nitrosamin nicht erhalten. Als man 1 g o-Cyanbenzylanilin in 10 g absolutem Äther bei 0° mit 2 ccm alkoholischer Salzsäure und 2 g Amylnitrit 24 Stunden stehen ließ, war nun salzsaures o-Cyanbenzylanilin abgeschieden.

Einwirkung von p-Cyanbenzylchlorid auf Anilin. 12 g p-Cyanbenzylchlorid[3]) wurden nach und nach in 30 g auf 90° erhitztes Anilin eingetragen, wobei sich nach einiger Zeit ein dicker Kristallbrei abscheidet. Nachdem man noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt hatte, wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und das überschüssige Anilin mit Wasser-

[1]) Ber. 20, 2222 (1887). [2]) Ber. 31, 2882 (1899).
[3]) Ber. 20, 2222 (1887)

dampf abgetrieben. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, wobei ein schwerlösliches Salz in geringer Menge zurückbleibt, das sich als salzsaures Di-p-Cyanbenzylanilin erwies (siehe unten). Das p-Cyanbenzylanilin fiel aus der salzsauren Lösung bei vorsichtigem Zusatz von Alkali als grauweiße Masse, die abgesaugt, getrocknet und aus Ligroin unter Entfärbung mit Tierkohle in weißen derben Nadeln vom Schmelzp. 86° rein gewonnen wurde. Die Substanz destilliert unzersetzt und ist leichtlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, fast unlöslich in Wasser.

0,1807 g gaben 21,9 ccm N bei 21° und 741 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$:	Gefunden:
N	13,46	13,5 %.

Das leichtlösliche, in Blättchen kristallisierende salzsaure Salz wurde aus wenig verdünnter Salzsäure umkristallisiert. Es ist im feuchten Zustande etwas lichtempfindlich, wobei es sich grünlich färbt, und schmilzt bei ca. 215° unter Zersetzung.

0,2086 g gaben 0,1206 g AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2HCl$:	Gefunden:
Cl	14,49	14,30 %.

p-Cyanbenzylphenylnitrosamin. 3 g p-Cyanbenzylanilin wurden mit 300 ccm Wasser übergossen und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelöst, dann Eis zugefügt und nun vorsichtig unter Rühren mit 1,2 g Natriumnitrit (in Wasser) versetzt. Es entsteht zunächst eine milchige Trübung, die sich bald dickzähig verdichtet und nach und nach kristallinisch wird. Die Abscheidung wurde aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in schönen weißen Nadeln vom Schmelzp. 90° gewonnen. Die Kristalle zeigten sehr schön die bekannte Liebermannsche Reaktion.

0,1906 g gaben 30,0 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O$:	Gefunden:
N	17,7	17,6 %.

Die Nitrosogruppe wird aus dieser Substanz so leicht durch Salzsäure in alkoholischer Lösung abgespalten, daß es nicht gelang, auf diesem Wege zum p-Cyanbenzalanilin zu gelangen. Als z. B. 2 g des Nitrosamins in 50 g absoluten Äthers gelöst, mit 5 ccm alkoholischer Salzsäure unter guter Eiskühlung versetzt wurden, färbte sich die Masse zwar etwas rot, schied jedoch nach und nach fast alles p-Cyanbenzylanilin als salzsaures Salz ab.

p-Cyanbenzanilid. 6 g p-Cyanbenzylanilin, in 80 ccm Aceton gelöst, wurden allmählich mit 6 g einer wäßrigen Lösung von $KMnO_4$ bei ca. 5° versetzt. Nachdem vom Braunstein abfiltriert und das Aceton verdunstet war, erhielt man ein braunes Öl, das mit wenig Benzol aufgenommen wurde. Die mit Na_2SO_4 getrocknete Benzollösung schied nach geeigneter Konzentration feine Blättchen ab, die aus Benzol-Ligroin

umkristallisiert, bei 178—179° schmolzen. Die Benzolmutterlauge schied bei weiterer Konzentration etwas unverändertes p-Cyanbenzylanilin neben sehr wenig p-Cyanbenzaldehyd ab.

Das p-Cyanbenzanilid ist leichtlöslich in Alkohol, Holzgeist, Benzol, Äther, Aceton, schwerer in Ligroin.

0,1360 g gaben 0,3758 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.
0,1236 g gaben 14,6 ccm N bei 22° und 740 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O$:		Gefunden:
C	75,6	75,4 %
H	4,5	4,9 „
N	12,6	13,0 „.

Die Konstitution der Verbindung ergibt sich daraus, daß sie durch Kochen mit Kalilauge in Ammoniak, Anilin und Terephtalsäure zerfällt.

Das Di-p-Cyanbenzylanilin, das, wie oben bemerkt, bei der angegebenen Darstellung des p-Cyanbenzylanilins in geringer Menge (etwa 3 %) als schwerlösliches salzsaures Salz zurückbleibt, kristallisiert aus Alkohol in derben wasserhellen Kristallen vom Schmelzp. 181°—182°. Die Base destilliert unzersetzt und bildet auch ein sehr schwerlösliches Goldsalz.

0,1417 g gaben 0,4226 g CO_2 und 0,068 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{17}N_3$:		Gefunden:
C	81,7	81,3 %
H	5,3	5,4 „.

m-Cyanbenzylanilin. Dieser Körper wurde genau wie die Paraverbindung gewonnen; er ist meist leichtlöslich und wurde am besten aus Ligroin gewonnen; er destilliert unzersetzt und bildet weiße Prismen vom Schmelzp. 70°.

0,1205 g gaben 14,6 ccm N bei 19° und 733 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$:		Gefunden:
N	13,5	13,4 %.

Das in Wasser leichtlösliche Hydrochlorat wurde aus wenig verdünnter Salzsäure in glänzenden Blättchen erhalten, die sich am Licht etwas grünlich färben.

Die exsikkatortrockene Substanz ergab:

0,1834 g gaben 0,1053 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2HCl$:		Gefunden:
Cl	14,5	14,2 %.

Die Base bildet ferner ein aus verdünntem Alkohol in derben gelben Kristallen sich abscheidendes Pikrat vom Schmelzp. 158°.

m-Cyanbenzylphenylnitrosamin. Wurde genau wie die oben beschriebene Paraverbindung dargestellt, und aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzp. 63° gewonnen. Die Substanz gibt die Liebermannsche Reaktion.

0,0983 g gaben 15,6 ccm N bei 19° und 739 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O$:		Gefunden:
N	17,7	17,9 %.

Auch dieses Nitrosamin wird selbst bei sehr starker Kühlung von alkoholischer Salzsäure in salzsaures m-Cyan-

benzylanilin zurückverwandelt, ohne daß eine Benzalverbindung nachweisbar war.

Um festzustellen, inwieweit das Verhalten der Cyanbenzylamine beeinflußt wird durch stärkere Basizität, wurde noch die Einwirkung von Cyanbenzylchlorid auf Methylamin und Dimethylparaphenylendiamin (p-Aminodimethylanilin) studiert.

o-Cyanbenzylmethylamin. 3 g o-Cyanbenzylchlorid wurden nach und nach in 5 g einer $33^1/_2$ prozent. Lösung von Methylamin, die mit 10 ccm absolutem Alkohol gemischt war, eingetragen. Nach längerem Stehen waren reichliche Mengen eines Salzes abgeschieden, das hauptsächlich aus salzsaurem Methylamin bestand. Man setzte nun alkoholische Salzsäure bis zur sauren Reaktion zu und fällte mit Äther vollständig aus. Die abgeschiedene Salzmasse nahm man mit wenig Wasser auf, setzte Kochsalz zu und fällte die Basen mit Kalilauge; darauf wurde mit Äther aufgenommen und der Auszug mit festem KOH getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers unter möglichstem Luftabschluß erhielt man eine weiße kristallinische Masse von starker Basizität, die begierig Kohlensäure aus der Luft extrahiert. Aus Petroläther gewann man sie in wasserhellen Prismen, die bei ca. 100°—105° schmolzen. Die Base ist spielend leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, schwerer in Ligroin.

Infolge rascher Anziehung von Kohlensäure fiel die Kohlenstoffbestimmung etwas zu niedrig aus. Trotzdem ist die Zusammensetzung $C_9H_{10}N_2$ sicher. Die Base bildet aus stark verdünnter Salzsäure ein in langen seideglänzenden Nadeln kristallisierendes Hydrochlorat, das in warmem Wasser oder verdünntem Alkohol leicht löslich ist. Die Kristalle haben die Zusammensetzung $C_9H_{10}N_2HCl + 2H_2O$ und verwittern an der Luft.

0,2516 g verloren bei 110° 0,040 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	16,4	15,9 %.

0,2104 g (getrocknete Substanz) gaben 0,1644 g AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2HCl$:	Gefunden:
Cl	19,45	19,3 %.

0,1617 g gaben 21,8 ccm N bei 18° und 745 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	15,4	15,3 %.

Das goldchlorwasserstoffsaure Salz wurde aus 50prozent. Alkohol in schönen gelben Nadeln erhalten.

0,2144 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,0868 g Au.

	Berechnet für $C_9H_{11}N_2AuCl_4$:	Gefunden:
Au	40,5	40,48 %.

Auch aus dem o-Cyanbenzylmethylamin konnte ein Nitrosamin bisher nicht gewonnen werden.

Methylphtalimid. Dieser schon verschiedentlich auf

anderem Wege gewonnene Körper[1]) wurde immer in kleinen Mengen als Nebenprodukt bei der Darstellung des o-Cyanbenzylmethylamins in den eingedampften Mutterlaugen beobachtet, aus denen er sich nach dem Behandeln mit Tierkohle in glänzenden Blättchen oder Schüppchen vom Schmelzpunkt 134° abschied. Er wurde durch Sublimation gereinigt und durch seine Spaltung in Methylamin und Phtalsäure, die beim Kochen mit Alkalien eintritt, identifiziert.

0,1361 g gaben 10,8 N bei 19° und 744 mm.

	Berechnet für $C_9H_7NO_2$:	Gefunden:
N	8,7	8,9 %.

Er bildet sich offenbar durch Oxydation aus Methylphtalimidin, das ein Verseifungsprodukt des o-Cyanbenzylmethylamins ist.

o-Cyanbenzylisobutylamin. Dasselbe wurde genau so dargestellt, wie o-Cyanbenzylmethylamin. Man gewann ein schwer erstarrendes Öl von stark basischem Charakter, das ebenfalls mit salpetriger Säure kein Nitrosamin gab. Das aus verdünnter Salzsäure in großen derben wasserhellen Kristallen sich abscheidende salzsaure Salz zersetzt sich bei ca. 200°.

0,3290 g verloren bei 110° 0,0201 g H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}N_2HCl + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,4	6,1 %.

0,2692 g (getrocknetes Salz) gaben 0,1696 g AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2HCl$:	Gefunden:
Cl	15,6	15,8 %.

Auch hier wurde in der Mutterlauge etwas Isobutylphtalimid[2]) vom Schmelzp. 92°—93° gefunden.

0,1305 g gaben 0,3388 g CO_2 und 0,0765 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}O_2N$:	Gefunden:
C	70,9	70,8 %
H	6,4	6,55 „.

o-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin. 10 g o-Cyanbenzylchlorid wurden vorsichtig in 15 g Dimenthylparaphenylendiamin, gelöst in 50 ccm absolutem Alkohol, eingetragen und nachher einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich gelblich gefärbte Kristalle des salzsauren Salzes in reichlicher Menge ab. Diese wurden mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und nochmals in wenig heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst. So wurden dann beim Auskristallisieren schöne nahezu farblose Tafeln gewonnen.

0,2182 g verloren bei 110° 0,0336 g H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2Cl + 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O	15,8	15,6 %.

0,2211 g gaben 0,0896 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,39	10,02 %.

[1]) Graebe u. Pictet, Ber. 17, 1173 (1884).
[2]) Neumann, Ber. 23, 999 (1890).

Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumpikratlösung, so scheiden sich schwer lösliche Nadeln ab, die aus absolutem Alkohol in prächtigen orangeroten, spießigen Kristallen erhalten wurden. Das Pikrat färbt sich von 185° an dunkel und zersetzt sich bei ca. 200° total.

Die Base $C_{16}H_{17}N_3$ wird aus den Salzen durch Alkalien als gelblichweißer Niederschlag gefällt, der aus verdünntem Alkohol in bei 135° schmelzenden Nadeln kristallisierte. Die Base löst sich nur wenig in Wasser, schwer in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol.

0,1039 g gaben 15,5 ccm N bei 18° und 739 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3$:	Gefunden:
N	16,7	16,75 %.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure wurde kein Nitrosamin gewonnen. Jedoch wird die Substanz äußerst leicht dabei nitriert. Diese Nitrierung tritt mittels Natriumnitrit schon in starker Verdünnung ein, rasch beim Lösen der Substanz in starker Salpetersäure. Dabei färbt sich die Lösung orangegelb bis rotbraun; Natronlauge fällt aus diesen Lösungen einen schmutzigroten Niederschlag, der aus Äther in prachtvollen roten Nadeln vom Schmelzp. 139° kristallisiert.

0,1486 g gaben 0,3540 g CO_2 und 0,0724 g H_2O.
0,1324 g gaben 22,6 ccm N bei 18° und 740 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden:
C	64,9	64,97 %
H	5,4	5,45 „
N	19,0	19,2 „.

Es liegt also o-Cyanbenzylmononitrodimethylparaphenylendiamin vor.

Verseifung der o-Cyanbenzylamine. Wie aus den vorherigen Angaben hervorgeht, werden diese Substanzen äußerst leicht verseift, wobei allerdings zu bemerken ist, daß dies nur mit alkalischen Mitteln leicht und vollständig geht, während die Substanzen gegen Säuren sehr widerstandsfähig sind. So wurde z. B. o-Cyanbenzylanilin 8 Stunden lang mit 10prozent. Salzsäure gekocht, ohne daß eine erhebliche Verseifung eingetreten war.

Phenylphtalimidin (Phtalidanil). 3 g o-Cyanbenzylanilin wurden mit 6 g Kaliumcarbonat, gelöst in 50 ccm Wasser, längere Zeit am Rückflußkühler gekocht, bis die Ammoniakentwicklung aufhörte, dann setzte man Salzsäure bis zur starksauren Reaktion zu, kochte noch 5 Minuten lang und ließ erkalten. Es schied sich ein kristallinischer Niederschlag ab, der aus Alkohol in schönen glänzenden weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 162°—163° erhalten wurde. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

0,1662 g gaben 10,2 ccm N bei 18° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO$:	Gefunden:
N	6,7	6,9 %.

Methylphtalimidin. Dieser Körper, der bisher durch Reduktion des Methylphtalimids[1]) gewonnen wurde, läßt sich aus o-Cyanbenzylmethylamin auch sehr gut darstellen. Man kocht mit Kaliumcarbonatlösung bis zum Aufhören der NH_3-Entwicklung, säuert an und extrahiert mit Äther. Die ätherische Lösung wurde mit Ätzkali scharf getrocknet und hinterließ dann beim vorsichtigen Eindunsten über Schwefelsäure tafelförmige Kristalle vom Schmelzp. 118°—120°, während aus Ligroin weiße Nadeln gewonnen wurden. Die Base destilliert unzersetzt und geht leicht in Methylphtalimid über.

0,1279 g gaben 0,3441 g CO_2 und 0,0731 g H_2O.

	Berechnet für C_9H_9NO:	Gefunden:
C	73,5	73,4 %
H	6,12	6,10 „.

Da die Verbindung auch in den Löslichkeitsverhältnissen mit dem Methylphtalimidin Graebes übereinstimmte, so ist an der Identität nicht zu zweifeln.

Das i-Butylphtalimidin, nach demselben Rezept wie das vorstehende Produkt gewonnen, bildet ein zwischen 310° bis 312° (740 mm) siedendes Öl, das sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform löst, dagegen in Wasser schwer löslich ist und daher schon bei der Darstellung sich teilweise abscheidet.

0,1349 g gaben 9,4 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}NO$:	Gefunden:
N	7,4	7,9 %.

p-Cyanbenzyldimethylparaphenylendiamin. 10 g p-Cyanbenzylchlorid wurden mit einer Lösung von 10 g Dimethylparaphenylendiamin in 40 ccm absolutem Alkohol gemischt und einige Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem Brei von Kristallen, die man absaugte und mit kaltem Alkohol nachwusch. Die aus der wäßrigen Lösung dieses salzsauren Salzes mit verdünnter kalter Kalilauge abgeschiedene gelbliche Base wurde aus Benzol-Ligroin unter Verwendung von Tierkohle umkristallisiert und so in gelblichen dünnen Blättchen vom Schmelzp. 183° rein erhalten. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und destilliert unzersetzt. Die Ausbeute ist vortrefflich.

0,1280 g gaben 19,2 ccm N bei 21° und 739 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3$:	Gefunden:
N	16,7	16,9 %.

Die Base bildet ein in Wasser leicht lösliches salzsaures und ein ziemlich schwer lösliches schwefelsaures Salz. Die Lösungen dieser Salze färben sich an der Luft schmutzigviolett.

---

[1]) Graebe u. Pictet, Ber. 17, 1173 (1884).

Die Base bildet ferner ein schwer lösliches Pikrat, das in gelben Nadeln kristallisiert.

Nitrosamin. 5 g der Base wurden in einem Liter Wasser unter Zusatz von 10 ccm Eisessig und einigen Tropfen Salzsäure gelöst, gut gekühlt und nun unter Umrühren eine wäßrige Lösung von 2 g Natriumnitrit nach und nach zugefügt. Den sich allmählich in voluminösen Flocken abscheidenden Niederschlag erhielt man aus Alkohol, nach Behandlung mit Tierkohle, in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 105°—106°.

0,1448 g gaben 25,2 ccm N bei 17° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4O$:	Gefunden:
N	20,0	19,8 %.

p-Cyanbenzaldehyd. Da das Verfahren zur Darstellung dieses Aldehyds von Reinglass nur minimale Ausbeuten liefert, versuchten wir zu einer besseren Methode nach dem Verfahren von O. Fischer (siehe Einleitung) zu gelangen. Zu diesem Ende wurde 1 Teil des p-Cyanbenzyldimethylaminophenylnitrosamins in 150 Teilen Wasser und 20 Teilen 20prozent. Schwefelsäure hineingerührt, noch 0,2 Teile Natriumnitrit zugefügt und in verschlossener Flasche unter zeitweiligem Durchschütteln 2 Tage lang stehen gelassen. Die Nitrosoverbindung war nach dieser Zeit in Lösung gegangen, wobei die Masse sich etwas violett färbte. Dann extrahierte man die saure Lösung mit Äther, trocknete die Ätherlösung mit geglühtem Glaubersalz und verdunstete den Äther. Es hinterblieb ein alsbald zu langen Nadeln erstarrendes Öl von schwachem Bittermandelöl geruch. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser gewann man so in einer Ausbeute von etwa 70 % der Theorie den in weißen Prismen kristallisierenden p-Cyanbenzaldehyd vom Schmelzpunkt 101°—102°. Die dabei als Zwischenprodukt gebildete Benzalverbindung konnte nicht rein erhalten werden.

0,1567 g gaben 0,4205 g CO_2 und 0,0355 g H_2O.

	Berechnet für C_8H_5NO:	Gefunden:
C	73,3	73,2 %
H	3,8	3,9 „.

Nachdem so die Bildung von p-Cyanbenzaldehyd auf diesem Wege in relativ günstiger Ausbeute festgestellt war, wurde das Verfahren dadurch vereinfacht, daß die Isolierung des Nitrosamins überflüssig wurde.

1 Teil p-Cyanbenzyldimethylphenylendiamin wurde in 150 Teilen Wasser und 20 Teilen 20prozent. Schwefelsäure gelöst, mit Eis gekühlt und nun vosichtig 0,5 Teile Natriumnitrit hinzugefügt. Die Lösung färbt sich violett und scheidet einen Teil des Nitrosamins ab. Man ließ die Masse, die nach und nach braun wird, verschlossen stehen und extrahierte mit Äther usw. Man kommt so leicht zu Ausbeuten von 60 bis 70 % der Theorie.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

92. Über die quantitative Verflüchtigung und Trennung der Phosphorsäure von den Metallphosphaten der Ammonsulfidgruppe;

von

P. Jannasch und W. Jilke.

Die Grundlage zur quantitativen Verflüchtigung der Phosphorsäure aus ihren Salzen bei mäßiger Glühhitze in Glasgefäßen lieferte die Erhitzung eines Gemenges von Ca-Phosphat und Kohle im Cl-Strome. Es gelang diese Analyse zuerst dem einen von uns mit Dr. E. Heimann zusammen, als wir uns eine höchst innige Mischung aus Calciumphosphat und Zuckerkohle auf chemischem Wege herstellten, nachdem alle bloßen mechanischen Gemenge des Phosphates mit Kohle im quantitativen Sinne versagt hatten. Da aber die hierbei auszuführenden Operationen umständlich und zeitraubend waren, gaben wir den Kohlenstoff als Reduktionsmittel ganz auf und suchten ihn durch flüchtige organische Verbindungen zu ersetzen. Dies führte zu einer Reihe von Versuchen in einem mit Methylalkoholdämpfen, mit Aldehyd, Benzol usw. beladenen Cl-Strome, die aber im wesentlichen resultatlos verliefen. Erst die Benutzung von Tetrachlorkohlenstoff als Reduktionsmittel führte uns zu positiven Resultaten. Damit wurden von uns die ersten quantitativen Verflüchtigungen der Phosphorsäure im Ammonium-Phosphat und dann im Mg-Phosphat ausgeführt. Als wir später zur Analyse der Erd- und Alkaliphosphate schritten, ergab sich die Notwendigkeit einer Vermischung derselben mit feinem Quarzpulver. Schließlich ließen wir den Cl-Strom vollständig fort und arbeiteten noch erfolgreicher einzig und allein in einem CCl_4-Strome. Wir waren auf den so glücklich wirkenden Tetrachlorkohlenstoff ganz selbständig durch unsere systematisch unternommenen

Versuche gekommen. Als wir nun die Literatur über unseren Gegenstand sichteten, fanden wir nirgends eine Angabe über die Einwirkung von CCl_4 auf Phosphate, wohl aber auf Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5, und auf reine Metalloxyde. Die erstere Arbeit, von Gustavson in Petersburg, findet sich in den Ber. 5, 30 (1872), vor nun mehr als 35 Jahren publiziert. Gustavson hat diese Reaktion nur zu einem rein präparativen Zwecke unternommen und nach dieser Methode zuerst Phosphoroxychlorid dargestellt. Gustavson dachte dabei nicht im geringsten an eine quantitative Verflüchtigung von Phosphorsäure auf diesem Wege. Es wird sogar am Schlusse des kurzen Referates besonders hervorgehoben, daß nach dem Abdestillieren des entstandenen Phosphoroxychlorids eine dicke, durchsichtige Masse hinterbleibt als Einwirkungsprodukt des Phosphoroxychlorids auf überschüssiges Phosphorsäureanhydrid. Gustavson hat auch seine Arbeit nicht fortgesetzt, denn es finden sich später keine Angaben mehr über den betreffenden Gegenstand in den Zeitschriften und ihren Jahresberichten vor. —

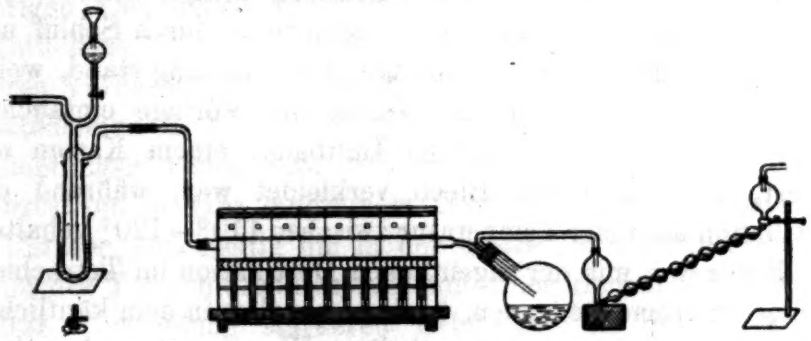
Die zweite Arbeit über die Benutzung von CCl_4 für präparative anorganische Zwecke rührt von Lothar Meyer und Wilkens her und stammt aus dem Jahre 1887 (Bd. 20 der Ber.). Sie enthält die Einwirkung von CCl_4 auf Magnesia, Beryllerde, Thonerde und Cererde, ferner auf die Anhydride der Borsäure, Kieselsäure, Zirkonerde und Titansäure. Während die zuerst genannten Oxyde sich hierbei in Chloride verwandelten, blieben die Säureanhydride bei dieser Reaktion völlig unangegriffen.[1]) In dem gleichen Jahre berichtet auch noch ein französischer Chemiker (Demerçay) über einige analoge Versuche.

Ganz kürzlich ist die Tetrachlorkohlenstoff-Reaktion von einem technischen Chemiker Werner von Bolton im physik.-chem. Labor. von Siemens und Halske wieder aufgenommen worden, der damit $ThCl_4$ aus ThO_2 darstellte.[2]) In allen über den fraglichen Gegenstand auffindbaren Arbeiten ist aber nirgends von einer Verflüchtigung von Phosphorsäure aus

[1]) Vergl. hierüber die folgende Abhandlung.
[2]) Z. f. Elektrochemie 14, 768 (1908).

Phosphaten für die Zwecke der quantitativen Analyse die Rede.

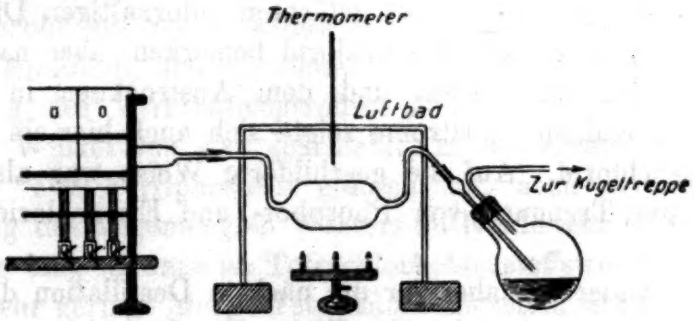
Nunmehr wandten wir uns dem speziellen Studium der Tetrachlorkohlenstoffreaktion in ihrer Wirkung auf die Metallphosphate der Ammonsulfidgruppe zu unter Zugrundelegung des folgenden einfachen Apparates.



Figur 1.

Bisher hatten wir, von Ammonphosphat abgesehen, nur Phosphate benutzt, deren Chlorverbindungen zwar manchmal in geringer Menge aus dem Quarzschiffchen heraussublimierten, aber niemals weit in das Glasrohr selbst hineingelangten. Phosphorsäure hielten diese Rohrbeschläge nie zurück.

Um nun festzustellen, inwieweit ein leicht flüchtiges Metallchlorid, beispielsweise Eisenchlorid, vom Gasstrome mechanisch mitgerissen würde, trafen wir die folgende Versuchsanordnung.



Figur 2.

Der vordere Teil des Apparates bestand, wie bei unseren früheren Destillationen, nur aus dem einseitig geschlossenen Tetrachlorkohlenstoffverdampfungskölbchen.

Die Substanz, etwa 0,3 g käufliches, wasserhaltiges Ferriphosphat, befand sich ohne weitere Verteilung in einem 6 cm langen Schiffchen von durchsichtigem Quarz. Die Verbrennungsröhre von 2 cm lichter Weite ragte, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, mit dem unverjüngten Teil 3 cm aus dem Ofen heraus und mündete mittels Schliffs in das Kondensationsgefäß aus Kaliglas von der in der Zeichnung dargestellten Form. Das Kondensationsgefäß, welches seinerseits durch Schliff und Ansatzrohr mit der ersten Vorlage in Verbindung stand, wobei das Ansatzrohr nicht in das Wasser der Vorlage eintauchte, wurde in einem unten offenen Luftbade, einem Kasten aus Asbest, der außen mit Blech verkleidet war, während der Destillation auf einer Temperatur zwischen 110°—120° gehalten.

Bevor wir mit der eigentlichen Destillation im Tetrachlorkohlenstoffstrome begannen, trieben wir alles in dem käuflichen Präparat von Ferriphosphat enthaltene Wasser unter schwachem Erhitzen in einem getrockneten Kohlensäurestrom bis über den zweiten Schliff hinaus. Während der nun folgenden Destillation im Tetrachlorkohlenstoffstrome verflüchtigte sich der Inhalt des Schiffchens bei ganz schwacher Rotglut vollständig im Laufe von $^3/_4$ Stunden, um sich der Hauptsache nach hinter der letzten Flamme des Ofens noch im unverjüngten Teile des Rohres als Eisenchlorid niederzuschlagen.

Geringe Mengen des Chlorides erschienen auch deutlich wahrnehmbar in dem bauchig erweiterten Teile des Kondensationsgefäßes. Hinter dem zweiten Schliff im Ansatzrohr konnte man, solange es mit gefärbten chlorhaltigen Dämpfen erfüllt war, nichts von Eisenchlorid bemerken; aber nach Beendigung der Destillation und dem Austrocknen in einem langsamen Kohlensäurestrome zeigte sich auch hier ein Anflug von Eisenchlorid. Auf die geschilderte Weise war also eine quantitative Trennung von Phosphor- und Eisenchlorid nicht zu erzielen.

Wir änderten daher für die nächste Destillation die Versuchsbedingungen in folgender Weise ab. Der nicht verjüngte Teil der Verbrennungsröhre erhielt auf der ausmündenden Seite einen ganz lose gestopften Glaswollebausch[1]) von 12 cm

[1]) Am geeignetsten für diesen Zweck ist das neuerdings in den Handel gebrachte, aus bleifreiem Glas hergestellte Präparat.

Länge. Das Rohr wurde in eine derartige Lage auf den Ofen gebracht, daß der Glaswollepfropfen hinter dem vorletzten Brenner des Ofens seinen Anfang nahm. Der Pfropfen ragte also noch mit 8 cm seiner Länge aus dem Ofen heraus. Das Luftbad hielten wir diesmal während der ganzen Versuchsdauer nur auf 90°. Im übrigen blieben die Versuchsbedingungen der vorigen Destillation bestehen. Nachdem sich der Inhalt des Schiffchens bis auf einen minimalen, aus Kieselsäure oder anderen Verunreinigungen des verwendeten käuflichen Präparates bestehenden Rest verflüchtigt hatte, schalteten wir das Verdampfungskölbchen aus, leiteten einen getrockneten Kohlensäurestrom in ganz langsamem Tempo durch den Apparat und entfernten gleichzeitig die in der Glaswolle kondensierten Anteile des Tetrachlorkohlenstoffs mit einer kleinen Fächelflamme unter Vermeidung stärkeren Erhitzens, bis das Innere der Verbrennungsröhre und des Kondensationsgefäßes über den zweiten Schliff hinaus vollkommen trocken erschien. Diesmal erwies sich die Vorlage als eisenfrei. Auch in dem Kondensationsgefäß war nicht die Spur eines Eisenchloridsublimates sichtbar, dasselbe also durch die Glaswolle vollkommen zurückgehalten worden.

Beim folgenden Versuche sahen wir von der Verwendung eines Kondensationsgefäßes überhaupt ab. Dafür wurde die Röhre auf eine Strecke von 15 cm mit Glaswolle ausgefüllt, wozu 0,5—1 g Glaswolle erforderlich ist. Der Bausch nahm seinen Anfang hinter dem letzten Brenner des Ofens. Das Ansatzrohr mit Schliff schloß sich zunächst auf eine Länge von 5 cm geradlinig und horizontal an die ebenso gestaltete Verjüngung des Verbrennungsrohres an und führte dann, unter einem Winkel von 45° gekrümmt, in die erste Vorlage hinunter. Das Ferriphosphat glühten wir, nach zuvoriger Entfernung des beigemengten Wassers im Kohlensäurestrome, eine Stunde lang schwach im Tetrachlorkohlenstoffstrome, wozu nur eine sehr geringe Menge Tetrachlorkohlenstoff, etwa 5 ccm, erforderlich war, die sich zum größten Teil in der Glaswolle kondensierte und erst nach beendigter Zersetzung unter vorsichtigem und gelindem Erwärmen mit der Fächelflamme im langsamen Kohlensäurestrome zur Vorlage hinüber getrieben wurde. Das Destillat war eisenfrei. Die Phosphorsäure fand

sich quantitativ darin wieder. Im Quarzschiffchen selbst verblieb kein wägbarer Rückstand.

0,3294 g Ferriphosphat lieferten im Destillat 0,1704 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1086 g P_2O_5, = 32,98 % P_2O_5.

0,3275 g des von uns verwendeten käuflichen Präparates gaben 0,1725 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1100 g P_2O_5, = 33,58 % P_2O_5.

Zu bemerken ist noch, daß sich in der Röhre ein organisches Nebenprodukt in geringer Menge vorfand, welches sich in seinen physikalischen Eigenschaften von dem schon früher[1]) von uns beobachteten unterschied (farblose Tafeln vom Schmelpunkt 173°, in Alkohol leichter als das andere löslich), zu dessen Bildung vielleicht die Gegenwart des Eisenchlorids, oder die geringere Erhitzung der Röhre Anlaß gegeben hatte.

Die Leichtigkeit, mit der sich die Trennung von Eisen und Phosphorsäure vollzog, ließ ein ebenso günstiges Ergebnis für die Anwendung von Aluminiumphosphat erwarten. Wir änderten daher für diesen Versuch die eben geschilderten Bedingungen nicht ab, außer daß wir uns genötigt fanden, die Zersetzungszeit auf anderthalb Stunden auszudehnen und bei heller Rotglut zu destillieren. Es wurden dabei etwa 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff verbraucht. Zu unserer Überraschung fand sich aber nach Beendigung des Versuches der größte Teil des Phosphorsäure in dem salpetersauren Auszug des Glaswolle und des Rohres wieder.

0,3267 g Aluminiumphosphat lieferten im Destillat 0,0194 g MgP_2O_7, = 0,0124 g P_2O_5, = 3,78 % P_2O_5.

0,3101 g des von uns verwendeten käuflichen Präparates ergaben 0,1737 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1107 g P_2O_5, = 35,69 % P_2O_5.

Wir führten dieses ungünstige Ergebnis zunächst auf die Gegenwart von Wasser zurück, das mit dem Tetrachlorkohlenstoff, oder infolge unvollständigen Austreibens vor Beginn der Zersetzung in die Röhre gelangte und daselbst eine Rückbildung von Phosphat bewirkte.

Um diese beiden Möglichkeiten auszuschließen, trockneten wir für alle weiteren Versuche den Tetrachlorkohlenstoff zuvor über geschmolzenem Chlorcalcium und setzten bei der zunächst erfolgenden Wasseraustreibung im Kohlensäurestrome die Erhitzung bis zur beginnenden Hellrotglut der Röhre fort. Allein

[1]) Vergl. die eingangs angegebenen Arbeiten.

dieses Ausglühen erzeugte nur eine größere Schwerzersetzlichkeit des Phosphates im Tetrachlorkohlenstoffstrome, aber keine wesentliche Verbesserung des Resultates, was die folgende Analyse zeigt.

0,3115 g Aluminiumphosphat lieferten im Destillat 0,0412 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0263 g P_2O_5, = 8,43 % P_2O_5 (wirklicher Gehalt des Salzes 35,69 %).

Wir änderten nun die Versuchsbedingungen von neuem ab. Um vor allem die Verflüchtigung des Aluminiumphosphates nicht durch zu starkes Erhitzen herabzusetzen, nahmen wir die Wasseraustreibung im Luftbad bei 200° vor, und zur schließlichen Abdestillation der Phosphorsäure benutzten wir eine reichliche Menge Tatrachlorkohlenstoff, etwa 60 ccm, um einen lebhafteren Gasstrom zu erzielen. Die Erwärmung der Glaswolleschicht erfolgte wie beim vorigen Versuch durch zeitweise Behandlung mit der Flamme. Der größte Teil des Phosphates verflüchtigte sich hier bei dunkler Rotglut in der ersten halben Stunde, der Rest erst nach weiterem $1^1/_2$halbstündigen Erhitzen bei schließlich heller Rotglut. Aber auch bei diesem Versuche hatte sich ein großer Teil der Phosphorsäure in der Glaswolle zu Phosphat zurückgebildet, da

0,3240 g Aluminiumphosphat im Destillat nur 0,0676 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0482 g P_2O_5, = 13,30 % P_2O_5 statt 35,69 %

lieferten.

Weil zu vermuten war, daß die Rückbildung der Phosphorsäure in um so geringerem Maße stattfände, je höher die Temperatur der Glaswolleschicht sei, so beschlossen wir, diese gleichmäßig und dauernd auf einer Temperatur zu halten, die eine Kondensation des entstandenen Phosphoroxychlorides, sowie diejenige des Tetrachlorkohlenstoffs im Rohre selbst verhindere. Zu diesem Zweck trafen wir die folgende Versuchsanordnung: Der mit Glaswolle beschickte, 15 cm lange Teil der Röhre ragte seiner ganzen Länge nach aus dem Ofen heraus und wurde innerhalb einer cylindrischen Asbesthülse durch darunter gestellte Brenner konstant auf einer Temperatur von 120° gehalten. Das Aluminiumphosphat war zur Erleichterung der Reaktion, wie bei früheren Versuchen mit Calciumphosphat usw., mit 6 g Quarzpulver vorher innig verrieben worden. Auch diesmal blieb nach ungefähr zweistündigem Erhitzen die Phosphorsäure zum größten Teil in der Glaswolle zurück, wozu

allerdings die anfangs schwer regulierbare, unregelmäßige Temperatur der Glaswolleschicht beigetragen haben mag.

0,3227 g Aluminiumphosphat lieferten im Destillat 0,0458 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0293 g P_2O_5, = 9,02 % P_2O_5 (statt 35,69 %).

Da der letzte Versuch unter nicht ganz einwandfreien Bedingungen verlaufen war, so unternahmen wir noch einen fünften, um dann für den Fall eines nochmaligen negativen Ergebnisses die Untersuchung auf andere Metallphosphate auszudehnen. Von der Verwendung der Asbesthülse oder eines sonstigen Luftbades sahen wir ab und bewerkstelligten die dauernde Erwärmung der 15 cm langen Glaswolleschicht dadurch, daß wir den hinteren Teil der Röhre einschließlich des verjüngten Teiles bis zum Schliff in den Ofen zurückschoben, was eine entsprechende Verkürzung der Röhre auf der anderen Seite notwendig machte. Das Quarzschiffchen, das die Substanz mit 5—6 g Quarzpulver verrieben enthielt, fand in einem Abstand von 7—8 cm vor dem Anfang der Glaswolleschicht Aufstellung. Die Hitze des Ofens wurde durch Stellung der Gashähne so reguliert, daß die Substanz während der Zersetzung eine Stunde dunkler und eine Stunde heller Rotglut ausgesetzt war, während wir die Glaswolleschicht durch wenige und klein gestellte Flammen auf einer Temperatur von 180° bis 200° erhielten. Zur Einhaltung dieser Temperaturen war zwischen den Kacheln ein Thermometer so aufgehängt, daß es eben den oberen Teil des Glasrohres berührte. Endlich nahmen wir noch eine sehr vorteilhafte Änderung der seither benützten Form des Tetrachlorkohlenstoffgefäßes vor, darin bestehend, daß das frühere, nur im unteren Teile kapillare Zutröpfelrohr durch ein vollständiges Kapillarrohr bis zum Glashahn hinauf ersetzt wurde (siehe w. o. den Apparat). Gleichzeitig war die Glashahndurchbohrung möglichst eng gewählt worden. Hierdurch wurde nicht nur ein sehr bequemer, sondern auch stetiger Zufluß des CCl_4 erzielt. Statt des früher benutzten, der Tröpfelbirne angeschliffenen Erlenmeyerkölbchens verwandten wir jetzt ein angeschliffenes, dickwandiges Reagensrohr, um so einen überflüssigen Dampfraum möglichst zu vermeiden. Außerdem ist es viel zweckmäßiger, das Verdampfungsgefäß in einem Bade von konzentrierter Schwefelsäure bis auf etwa 150° zu erwärmen anstatt, wie bisher, im Wasserbade. Alle diese Neu-

einrichtungen erleichterten die Handhabung des Apparates ungemein. Das Tempo des Zuflusses von Tetrachlorkohlenstoff beobachtet man aber wegen des momentanen Zerstäubens der austretenden Flüssigkeit nicht am Verdampfungsgefäße selbst, sondern nunmehr viel besser an der Ausmündung des Ansatzrohres in der ersten Vorlage, wo ein Destilliertropfen alle drei Sekunden in die Vorlageflüssigkeit fallen soll, und endlich an dem regelmäßig erfolgenden Gasstrom durch die zweite Absorptionsvorlage.

0,3278 g Aluminiumphosphat lieferten im Destillat 0,1107 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0708 g P_2O_5, = 21,51 % P_2O_5 (statt 35,69 %).

Obige, unter der verbesserten Anordnung vorgenommene Destillation mit Aluminiumphosphat hatte also ein bedeutend günstigeres Ergebnis als die vorhergehenden. Um weitere Anhaltspunkte für dieses äußerst merkwürdige, abweichende Verhalten des Aluminiumphosphates zu gewinnen, setzten wir zunächst unsere Versuche mit den anderen Metallphosphaten der Schwefelammoniumgruppe fort. Für die letzteren Destillationen blieben die für das Aluminiumphosphat endgültig beschriebenen Versuchsbedingungen bestehen. Was das Erhitzen der Glaswolleschicht anbelangt, so läßt sich schwer eine allgemeine Vorschrift darüber geben, da die Temperaturverhältnisse von der jeweiligen Konstruktion des benutzten Ofens abhängig sind. Es empfiehlt sich daher, probeweise die Verflüchtigung von Eisenphosphat im Tetrachlorkohlenstoffstrome zu beobachten und darnach die Erwärmung der Glaswolleschicht in der Weise zu regulieren, daß sich in derem kältesten Teil nur geringe Kondensate des CCl_4 bzw. seiner Zersetzungsprodukte bilden, während das Eisenchloridsublimat bis höchstens zur Mitte der Glaswolleschicht vordringen darf. Im folgenden seien die positiven Ergebnisse mitgeteilt, die wir bei Anwendung der Phosphate von Nickel, Mangan, Zink, Uran, Chrom und Kobalt bei ihrer Destillation im Tetrachlorkohlenstoffe erzielten. Man ersieht hieraus, daß eine vollkommen quantitative Trennung der Phosphorsäure von den sämtlichen Metallen der Schwefelammoniumgruppe leicht und sicher durchführbar ist, während einzig und allein das Aluminiumphosphat hier eine Ausnahme macht, zu deren Überwindung und Erklärung noch eine besondere Reihe von Versuchen von uns angestellt werden muß.

Quantitative Trennung der Phosphorsäure vom Nickel.

Etwas über 0,3 g käufliches Nickelphosphat unterwarfen wir ohne Quarzpulverzusatz der Destillation im Tetrachlorkohlenstoffstrom, zunächst eine Stunde bei dunkler, dann noch $1^1/_2$ Stunden bei heller Rotglut. Hierbei sublimierte der weitaus größte Teil aus dem Schiffchen heraus in Gestalt braungelber glänzender Blättchen von Nickelchlorür, die sich als schwer flüchtig erwiesen und nur in geringer Menge in die vordersten Teile der vorgelegten Glaswolle hinüberdestillierten. Dieses Sublimat war kaum löslich in Salpetersäure, Salzsäure bzw. Königswasser, zersetzte sich aber glatt beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure und darauf folgendem Verdünnen mit Wasser. In der so erhaltenen Lösung ließ sich keine Phosphorsäure nachweisen. Desgleichen lieferte der im Schiffchen verbliebene geringe Rückstand, in starker Schwefelsäure gelöst, keine Phosphorsäurereaktion mehr. Ist das verwendete Präparat alkalihaltig, so kann der Rückstand Spuren von Phosphorsäure zurückhalten. In diesem Falle empfiehlt es sich, das Präparat mit Quarzpulver gemischt zu destillieren.

0,3301 g Nickelphosphat lieferten im Destillat 0,1463 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0933 g P_2O_5, = 28,26 % P_2O_5.

0,3116 g unseres käuflichen Präparates gaben, nach der Molybdän-Methode analysiert 0,1378 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0879 g P_2O_5, = 28,20 % P_2O_5.

Quantitative Trennung der Phosphorsäure vom Mangan.

Die Versuchsbedingungen gestalten sich bei Anwendung von Manganphosphat nicht wesentlich anders wie bei Nickelphosphat. Nur ließ sich das Mischen der Substanz mit Quarzpulver hierbei nicht wohl umgehen, weil Manganphosphat beim Erhitzen eine blaßrote Schmelze liefert, welche das Eindringen des CCl_4-Stromes erschwert und so die Zersetzung erheblich verzögert. Wir beobachteten während der $2^1/_2$stündigen Destillationsdauer das Auftreten eines schwer flüchtigen Sublimates von blaßroten Blättchen, die höchstens 1—2 cm tief in die Glaswolleschicht eindrangen. Das Sublimat war in Salpetersäure leicht löslich und erwies sich ebenso wie der salpeter-

saure Auszug des Quarzpulvers im Schiffchen als völlig phosphorsäurefrei.

0,3035 g Manganphosphat lieferten im Destillat 0,1512 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0965 g P_2O_5, = 31,76 % P_2O_5.

0,2886 g unseres käuflichen Präparates gaben 0,1454 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0927 g P_2O_5, = 32,12 % P_2O_5.

Quantitative Trennung der Phosphorsäure vom Zink.

Das mit Quarzpulver gemischte Zinkphosphat lieferte während der $2^1/_2$stündigen Destillation im Tetrachlorkohlenstoffstrom ein scheinbar wie weißer Anflug aussehendes, schwer flüchtiges Sublimat, welches bei genauer Prüfung aus sehr kleinen farblosen Tröpfchen von Chlorzink bestand und nicht weit in die Glaswolleschicht eindrang. Es löste sich sehr leicht beim Ausspülen des Rohres mit salpetersäurehaltigem Wasser. Weder in dieser Lösung noch im Schiffchenrückstand konnte Phosphorsäure nachgewiesen werden.

0,3110 g Zinkphosphat lieferten im Destillat 0,1654 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1055 g P_2O_5, = 33,90 % P_2O_5.

0,3196 g des käuflichen Präparates lieferten 0,1655 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,1062 g P_2O_5, enthielten demnach = 33,21 % P_2O_5.

Quantitative Trennung der Phosphorsäure vom Uran.

Die folgende Destillation wurde, was Quarzmischung, Temperaturverhältnisse und Einwirkungsdauer von CCl_4 anlangt, wieder unter den gleichen Bedingungen wie beim Mangan und Zink vorgenommen. Als Versuchsmaterial diente käufliches Uranylphosphat. Während des Erhitzens war das Auftreten eines vielfarbigen, gelbe, rote und braune Nüancen aufweisenden Anfluges zu beobachten, der etwas leichter flüchtig zu sein schien wie die im vorhergehenden erwähnten und deshalb auch etwas weiter in die Glaswolle hineinsublimierte. Sublimat und Rückstand lösten sich leicht in verdünnter Salpetersäure und erwiesen sich als völlig frei von Phosphorsäure.

0,3437 g Uranylphosphat lieferten im Destillat 0,0964 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0615 g P_2O_5, = 17,68 % P_2O_5.

0,3065 g unseres Präparates gaben 0,0788 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0503 g P_2O_5, enthielten mithin = 16,39 % P_2O_5.

Der hierbei zu hoch gefundene Wert für P_2O_5 rührt nicht etwa von mitgerissenem Uran her, dessen Abwesenheit in den

Destillaten zweifellos fest stand, er ist vielmehr durch mitgerissene Kieselsäure veranlaßt, da bei dieser Bestimmung zum erstenmal die Molybdänfällung umgangen und nach dem bloßen Einengen und Filtrieren des Destillats direkt mit Magnesiumchlorid gefällt wurde.

Bei einer zweiten Analyse mit Uranylphosphat, bei der wir die Temperatur der Glaswolleschicht so niedrig hielten, daß sich darin ein starkes CCl_4-Kondensat niederschlug, blieben 0,0036 g Phosphorsäure, quantitativ bestimmt als 0,0058 g $Mg_2P_2O_7$, in der Röhre zurück, worin sie das organische Produkt mechanisch festhielt.

Bei einem neuen Versuch trugen wir besonders dafür Sorge, daß die im Destillat vorhandene Kieselsäure durch mehrmaliges Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure unlöslich gemacht wurde. Dank dieser Maßregel erzielten wir nun auch ein glattes quantitatives Resultat.

0,3676 g Uranylsphosphat lieferten im Destillat 0,0932 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,10594 g P_2O_5, = 16,16 % P_2O_5 (Präparatgehalt = 16,39 %).

Quantitative Trennung der Phosphorsäure vom Chrom.

Als Analysensubstanz diente hierbei käufliches Chromphosphat. Das Präparat unterwarfen wir wie gewöhnlich, mit Quarzpulver gemischt, einer zweistündigen Destillation. Das dabei in Gestalt glänzender violetter Blättchen auftretende Sublimat von Chromtrichlorid ist schwer flüchtig und schlägt sich nur vor der Glaswolleschicht im Rohre nieder. Es ist direkt in Salpetersäure sehr wenig löslich. Eine spezielle Prüfung dieses Kristallsublimates auf Phosphorsäure bewies deren vollständige Abwesenheit darin.

0,3201 g Chromphosphat lieferten im Destillat 0,1276 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0814 g P_2O_5, = 25,41 % P_2O_5.

Phosphorsäuregehalt des verwandten Präparates: 0,3271 g lieferten 0,1298 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0828 g P_2O_5, = 25,30 % P_2O_5.

Quantitative Trennung der Phosphorsäure vom Kobalt.

Etwa 0,3 g des käuflichen Kobaltphosphates destillierten wir mit Quarzpulver gemischt, wie seither, erst eine Stunde bei dunkler, dann eine Stunde bei heller Rotglut. Das hierbei auftretende großblättrige Sublimat von Kobaltchlorür weist

hell- bis dunkelblaue Nüancen auf. Es ist so schwer flüchtig wie Nickelchlorür, löst sich aber leichter in Salpetersäure. Die Prüfung mit Molybdänlösung zeigte, daß weder im Rohr noch im Schiffchen Phosphorsäure zurückgeblieben war.

0,3287 g Kobaltphosphat lieferten im Destillat 0,1439 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0918 g P_2O_5, = 28,34 % P_2O_5.

Analyse des verwandten Präparates: 0,3370 g lieferten 0,1477 g $Mg_2P_2O_7$, = 0,0941 g P_2O_5, = 27,92 % P_2O_5.

Obwohl bereits Gustavson (a. a. O.) bei der Einwirkung von CCl_4 auf P_2O_5 die Bildung von Phosgen und Phosphoroxychlorid angibt und später Lothar Meyer bei Verwendung von Metalloxyden CO_2 und CO beobachtete, hielten wir es doch für geboten, das Entstehen obiger Zersetzungsprodukte auch für die von uns angewandten Phosphate zu konstatieren.

Zu diesem Zweck unternahmen wir noch einen besonderen Versuch mit 10 g Magnesiumphosphat, ohne Quarzmischung in zwei großen Kaliglasschiffchen verteilt. Das Ansatzrohr mündete in eine als erste Vorlage dienende leere Saugflasche, die mit Wasser von etwa 15° gekühlt wurde. Als zweite Vorlage diente eine mit Toluol beschickte, in einer Kältemischung stehende Waschflasche, welche zur Absorption des Phosgengases bestimmt war. Vor Beginn des Erhitzens entfernten wir die eventuell im Apparat befindliche Kohlensäure, indem wir mit der Wasserstrahlpumpe langsam kohlensäurefreie Luft hindurchsaugten. Das Erhitzen im Tetrachlorkohlenstoffstrom erfolgte in der üblichen Weise während zweier Stunden bei anfangs dunkler, später heller Rotglut. Hierbei sammelten sich in der ersten Vorlage etwa 100 ccm einer braunen Flüssigkeit, voraussichtlich aus unzersetztem CCl_4, den flüchtigen Phosphorchloriden usw. bestehend, an. Das aus der zweiten Toluolvorlage entweichende Gas erzeugte, in Barytwasser geleitet, eine augenblickliche, kräftige Trübung, welche sich als Baryumcarbonat erwies.

Das in der Waschflasche befindliche Toluol hatte nach Beendigung des Versuches einen äußerst heftigen stechenden Geruch angenommen. Nach längerem Schütteln mit dem gleichen Volumen Wasser gaben Proben des letzteren starke Fällungen mit Barytwasser und weitere Proben nach dem Aus-

schütteln mit Quecksilber zur Entfernung des darin gleichzeitig enthaltenen freien Chlors deutliche Chlorsilberfällungen mit Silberlösung. Diese beiden Reaktionen im Zusammenhange bestätigen die bei der fraglichen Umsetzung vor sich gegangene Bildung von Phosgengas. Die erhaltene Flüssigkeit der ersten Vorlage fraktionierten wir wiederholt in der Hoffnung, ein Produkt von konstantem Siedepunkt, womöglich das bei 110° siedende Phosphoroxychlorid isolieren zu können. Die flüssigen Anteile des Gemisches gingen jedoch in nahezu gleichen Mengen bei allen Temperaturen zwischen 77° und 150° über. Die oberhalb der letzten Temperatur destillierenden Anteile waren von vaselinartiger Beschaffenheit und lösten sich leicht in Äther, der aber nach dem Verdunsten keinen Körper von einheitlicher Kristallform zurückließ.

Wir prüften Proben der sechs verschiedenen Fraktionen nach dem Aufkochen mit verdünnter Salpetersäure durch Molybdänlösung. In allen Fällen erhielten wir eine Phosphorsäurereaktion, die aber am weitaus stärksten bei den zwischen 105° und 115° siedenden Anteilen eintrat, während die Reaktion um so schwächer war, je weiter sich der Siedepunkt nach oben oder unten von dieser mittleren Temperatur entfernte. Danach scheint sich also der Hauptsache nach in der Tat Phosphoroxychlorid bei der in Rede stehende Reaktion gebildet zu haben.

Allein es entsteht auch eine größere Menge organischer Zersetzungsprodukte des CCl_4, deren Isolierung und Charakterisierung eine besondere, wahrscheinlich sehr lange Zeit beanspruchende Untersuchung erfordern würde. Da dies speziell eine organisch-chemische Arbeit ist und im Prinzip mit unserem zur Lösung gebrachten Problem der quantitativen Verflüchtigung der Phosphorsäure in keinem direkten Zusammenhange steht, haben wir auf die Fortsetzung dieser besonderen, sicherlich lohnende Ergebnisse versprechenden Versuche vorläufig verzichtet.

Als Gesamtresultat unserer Experimentaluntersuchung wollen wir am Schluß im Zusammenhange nochmals die quantitative Isolierbarkeit der Phosphorsäure aus den sämtlichen bekannteren Metallphosphaten der Ammonsulfidgruppe mit der

merkwürdigen alleinigen Ausnahme des Aluminiumphosphates hervorgehoben haben.

Ein erneutes Studium des Verhaltens der letzteren Verbindung dürfte aber auch hier ebenfalls zu positiven Ergebnissen führen.

Wir sind zurzeit mit der Verflüchtigung der Phosphorsäure aus den Phosphaten der zur Schwefelwasserstoffgruppe gehörenden Metallen beschäftigt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1909.

---

93. Über die quantitative Verflüchtigung der Vanadinsäure aus ihren Verbindungen durch Glühen in einem Tetrachlorkohlenstoffstrome;

von

P. Jannasch und **Henry F. Harwood.**

(Vorläufige Mitteilung.)

Diese quantitativen Trennungen wurden ausgeführt mit Zuhilfenahme des in der vorhergehenden Abhandlung des Näheren erläuterten Apparates. Das Absorptionsmittel in der ersten Vorlage bestand aus verdünnter Salpetersäure, während die am Ende befindliche Kugeltreppe nur Wasser enthielt. Die Substanz zur Erhitzung im Schottschen Verbrennungsrohr befand sich in einem Schiffchen aus glasklarem Quarz.

I. Analyse von Ammoniumvanadinat.

Wir begannen unsere Versuchsreihe mit reinem Ammonium-Metavanadinat, $NH_4.VO_3$. Hier erfolgte die Verflüchtigung des Vanadins schon bei mäßiger Glühhitze unter Ausstoßung brauner Dämpfe, deren Sublimat im Rohr sich weiter treiben ließ. Nach Verlauf etwa $^1/_2$ Stunde Glühdauer bei 0,3—0,4 g angewandtem gepulvertem Material war das Schiffchen vollständig leer. Zur quantitativen Bestimmung der in den Vorlagen befindlichen Vanadinsäure wählten wir die Titration derselben durch eine eingestellte Lösung von Kaliumpermanganat,

wozu wir alles Destillat auf dem Wasserbade eintrockneten, den dunkelbraunen Vanadinsäurerückstand wieder in 30 ccm verdünnter Schwefelsäure aufnahmen und schließlich diese Lösung zu ihrer Überführung in Vanadintetraoxyd, V_2O_4, bez. Divanadylsulfat, $V_2O_2(SO_4)_2$, in der Wärme mit schwefliger Säure behandelten. Darnach wurde der Überschuß an letzterer durch Erhitzen in einem Kohlensäurestrome völlig vertrieben und nun so viel Permanganatlösung hinzugefügt, bis eine bleibende schwache Rosafärbung in der Flüssigkeit auftrat.

Zur Herstellung der Permanganatlösung lösten wir ca. 1,5 g $KMnO_4$ pro Liter auf und stellten dieselbe auf 0,3570 g abgewogenes Meta-Ammon-Vanadinat, $NH_4.VO_3$, ein, welche genau 66 ccm erforderten, entsprechend 0,0042 g V_2O_5 pro 1 ccm $KMnO_4$ nach dem Verhältnis: $2NH_4.VO_3$ (234,54) : V_2O_5 (182,4) = 0,357 : x = 0,2776 g V_2O_5.

Analyse: 0,3520 g Ammonium-Vanadinat verlangten bei der Titration mit unserer gemessenen Kaliumpermanganatlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung 65 ccm = 0,2730 g V_2O_5 = 77,56 % (Theorie = 77,76 %).

II. Analyse vom Natrium-ortho-Vanadinat, $Na_3VO_4 + 10\,H_2O$ = 364,502 Mol.

Dieses Salz wurde ebenfalls beim Erhitzen im Tetrachlorkohlenstoffstrom leicht unter Bildung von Kochsalz und vollkommener Verflüchtigung der Vanadinsäure als Chlorid zersetzt. Unser Versuch vollzog sich quantitativ im Verlauf einer Stunde bei mäßiger Rotgluthitze. Es sei noch bemerkt, daß man vor Beginn der eigentlichen Destillation eine Austrocknung des Pulvers im Kohlensäurestrome bei ca. 150° bis 200° im Rohr vornimmt.

Analyse: 0,3420 g Substanz ergaben ein Destillat, welches nach dem Eintrocknen und darauf folgender Reduktion in Sulfatlösung durch Schwefeldioxyd 20,7 ccm Kaliumpermanganat zur Titration erforderte = 0,0872 g V_2O_5 = 25,42 % (Theorie = 25,02 %).

III. Analyse von Vanadinit.

Das von der Mineralienhandlung des Herrn J. David Blatz in Heidelberg bezogene Mineral bestand aus kleinen reinen, roten Kristallen von Arizona (Yuma County).

Diese Analyse geschah in der folgenden Weise: 0,4—0,5 g des sehr fein gepulverten Minerals wurden hier im Porzellan-

schiffchen im Tetrachlorkohlenstoffstrome erhitzt, zuerst nur bei gelinder Hitze, und später bei Rotglut, bis das entstandene und zum Schmelzen gekommene Bleichlorid vollständig frei von dunklen Flecken erschien, was etwa 2 Stunden dauerte. Der Sicherheit halber hatten wir das Rohr am Endpunkte mit einer Schicht Glaswolle versehen, um jede Spur Bleichlorid an Mitdestillation zu verhindern, eine Vorrichtung, die bei den vorhergehenden Analysen von Ammonium- und Natrium-Vanadinat wegfallen konnte. Nach vollendeter Zersetzung lösten wir das Bleichlorid im Schiffchen in warmem, frisch bereiteten, gesättigten Chlorwasser, extrahierten das nur geringe Bleichloridmengen einschließende Glasrohr wiederholt mit Wasser, wozu man dasselbe senkrecht einklammert und unten mit Kautschukschlauch und Quetschhahn verschließt, konzentrierten alle Bleilösung und fällten sie am Ende nach Abfiltration von etwas Gangart durch Schwefelsäure und Alkohol. Das von uns erhaltene Destillat wurde bei stetiger Gegenwart von Salpetersäure eingetrocknet, der Rückstand in Wasser und verdünnter Schwefelsäure wieder gelöst, von Unreinigkeiten abfiltriert und nunmehr das Arsen durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wasserbadwarme Flüssigkeit gefällt, um schließlich das in dem Vanadinit vorkommende Arsen als Trisulfid zu wägen. Aus dem Filtrate von der Arsenfällung ist vor allem der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Verdampfung im Kohlensäurestrome gründlich zu entfernen, worauf der Vanadingehalt, nach Abfiltration des ausgeschiedenen Schwefels, durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelt werden kann. Nach letzterer Feststellung prüften wir sowohl diese Lösung, als auch das vom Bleisulfat restierende Filtrat auf die Gegenwart kleiner Mengen von Phosphorsäure, aber mit negativem Ergebnis. Das Chlor wurde in einer besonderen abgewogenen Menge des Mineralpulvers durch Lösen derselben in Salpetersäure und nachheriger Ausfällung mit Silberlösung bestimmt.

Die von uns nach der neuen Methode gelieferte Analyse führte zu den folgenden Resultaten.

$PbO = 66{,}58\ \%$; $V_2O_5 = 17{,}34\ \%$; $As_2O_5 = 5{,}67\ \%$; $PbCl_2 = 10{,}28\ \%$ und Gangart $= 0{,}54\ \%$, in Summa $= 100{,}36\ \%$, welche Werte sich mit den bisher für den Vanadinit erzielten in guter Übereinstimmung befinden.

Da es uns in erster Linie darauf ankam, die quantitative Verflüchtigung der Vanadinsäure aus dem Vanadinit durch Tetrachlorkohlenstoff zu beweisen, unternahmen wir noch zwei einzelne Vanadinbestimmungen, welche 17,48 % und 17,23 % V_2O_5 lieferten.

IV. Analyse von Endlichit.

Unser Versuchsmaterial bestand aus durchsichtigen kleinen Säulen von der Farbe des gelben Blutlaugensalzes, bezogen von der schon beim Vanadinit genannten Firma. Sie stammten aus Hillsboro' in New-Mexico.

Die Analyse erfolgte analog derjenigen des Vanadinits und führte zu der nachstehenden Zusammensetzung:

$PbO = 69{,}31\,\%$; $V_2O_5 = 20{,}23\,\%$; $As_2O_5 = 0{,}56\,\%$
und $PbCl_2 = 10{,}57\,\%$, in Summa $= 100{,}63\,\%$.

Auch diese Kristalle erwiesen sich ebenfalls als phosphorsäurefrei und enthielten nur eine geringe Menge Arsen, dafür aber mehr Vanadin.

Der Endlichit ist bekanntlich identisch mit Vanadinit, was zuerst eine ausführliche kristallographisch-chemische Untersuchung desselben von V. Goldschmidt[1]) in Heidelberg, wozu damals der eine von uns die nötigen chemischen Analysen ausführte, sicher nachwies.

Dieselben hatten ergeben: 69,30 % PbO, 17,60 % V_2O_5, 2,60 % As_2O_5, 0,35 % P_2O_5 und 9,98 % $PbCl_2$, also etwas mehr As_2O_5 neben einer kleinen Menge P_2O_5, während in dem obigen Material dafür entsprechend mehr V_2O_5 vorkommt, unser neuestes Material also infolge einer zufällig glücklichen Auswahl vollkommen rein war.

V. Analyse von Carnotit.

Das uns von Dr. Krantz in Bonn gelieferte Material bildete gelbe amorphe Stücke aus Montrose in Colorado, U. S. A.

Das feine Pulver wurde im Quarzschiffchen zwei Stunden lang bei mäßiger Rotglut der Einwirkung des Tetrachlorkohlenstoffdampfes unterworfen und die hierbei entstandenen Chloride des Eisens und Urans durch vorgelegte Glaswolle zurückgehalten. Das Destillat enthielt alles in dem Mineral

[1]) Ztschr. f. Kristallographie usw. 32, 561 (1900).

vorkommende Vanadium, welches in der bereits genauer beschriebenen Weise zur Bestimmung gelangte.

Das Glasrohr wuschen wir aus mit heißer verdünnter Salzsäure, filtrierten diese Lösung und dampften sie in einer geräumigen Porzellanschale zur Trockne ein, zuvor noch den Inhalt des Schiffchens damit vereinigend. Nunmehr wurde von neuem in heißer Salzsäure aufgenommen, von einer reichlichen Menge Quarz abfiltriert und nach passender Konzentration Eisen und Uran in ammoniakalischer Flüssigkeit nach der Hydroxylaminmethode[1]) getrennt, indem wir hierzu 3—4 g des salzsauren Salzes verwandten. Darnach filtrierten wir das gefällte Eisenhydroxyd ab, dampften das Filtrat zur Entfernung der Hydroxylamin- und Ammoniaksalze zweimal mit starker Salpetersäure zur Trockene ein und isolierten nunmehr das Uran durch Ammoniak, den Kalk mit Ammonoxalat und die Magnesia mit Quecksilberoxyd, um am Schluß das zur Konstitution des Minerals gehörende Kali als Dikaliumsulfat zur Wägung bringen zu können. Dasselbe schloß nur Spuren von Natrium ein, welche aber nicht bestimmbar waren. — Wasser und Kohlensäure wurden in besonderen Portionen nach den von Jannasch angegebenen Methoden[2]) bestimmt.

Die Trennung des Eisens vom Uran hat uns auch hier vollkommen genaue Resultate geliefert. Die neue Methode hat gegenüber dem älteren Ammoncarbonatverfahren den offenbaren Vorzug, daß keine Spur Eisen mit dem Uran in der Lösung verbleibt und das Eisen selbst uranfrei erhalten wird, was man meistens glatt und unschwer vermittels einmaliger, erforderlichen Falles durch doppelte Fällung sicher erreichen kann. Eine ammoniakalische Hydroxylaminchloridlösung hält das Uran ganz ausgezeichnet, selbst in der Kochhitze, in Lösung, und wer einmal nach dieser Methode gearbeitet, wird kein Verlangen mehr nach dem auch Eisen lösenden und das Uran nur schwierig aufnehmenden Ammoncarbonat verspüren, und je häufiger man mit dem letzteren Reagens digerieren muß, umsomehr Eisen geht natürlich mit in Lösung!

[1]) Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, II. Aufl., S. 162.
[2]) Daselbst S. 20 u. Chem. Centralbl. Jahrg. 1908, Bd. I, S. 410.

Resultate unserer Analysen:

	I.	II.	III. [1])
UO_3	= 16,40	16,04	42,68
Fe_2O_3	= 5,65	5,47	14,70
K_2O	= 5,29	5,27	13,76
V_2O_5	= 7,06	7,04	18,37
H_2O	= 4,13	4,13	10,49
CaO	= 1,78	1,65	100,00
MgO	= 1,49	1,25	
CO_2	= 1,05	1,05	
Quarz	= 57,26	57,49	
	100,11	99,39	

VI. Über die Trennung von Vanadinsäure und Phosphorsäure.

Da Natriumvanadinat in einem Tetrachlorkohlenstoffstrome geglüht quantitativ alles Vanadium abgibt (vgl. w. o. II.), Natriumphosphat hingegen unter diesen Verhältnissen gar keine Phosphorsäure verflüchtigt, was der eine von uns zusammen mit Jilke schon früher feststellte und was wir auch jetzt noch einmal durch einen besonderen Versuch bestätigten, so glaubten wir auf dem angedeuteten Wege eine quantitative Trennung der Vanadinsäure von der Phosphorsäure zu erreichen. Der Versuch entsprach aber ganz und gar nicht der Voraussetzung, denn es blieben bei dem Glühen eines Gemenges von Natriumvanadinat und Natriumphosphat im Tetrachlorkohlenstoffstrome beträchtliche Mengen von Vanadin in dem unflüchtigen Rückstand trotz vielfacher Modifikationen in der Einwirkungsart. Es hängt das wahrscheinlich mit der Bildung von Vanadin-Phosphorsäure zusammen, die ihrerseits chemisch schwieriger zersetzlich ist als die Vanadinsäure an und für sich. Wir haben ferner die in Rede stehende Trennung auch noch durch bloßes Erhitzen in einem Chlorstrome, worin man Vanadinsäure ebenfalls quantitativ verflüchtigen kann, Phosphorsäure aber nicht[2]), wiederholt probiert, aber genau nur mit dem-

[1]) Umrechnung nach Abzug der nicht zur Konstitution des Carnotits gehörenden zufälligen Bestandteile des vorliegenden Materials.

[2]) Vgl. Jannasch u. Jilke in den Ber. 40, 3605 (1907).

selben teilweisen Erfolg wie bei der Tetrachlorkohlenstoffreaktion. Dieses bemerkenswerte Verhalten eines Gemenges von Vanadinsäure und Phosphorsäure war die Veranlassung zur Verwendung von Zusätzen, um damit die Reaktion günstiger zu beeinflussen. Wir bedienten uns hierzu zunächst einer Kochsalzzumischung und konnten sehr bald die dadurch vermehrte Flüchtigkeit des Vanadins im Tetrachlorkohlenstoffstrome konstatieren. Quantitativ gelangen die Vanadinsäure bestimmungen erst dann, als wir die Temperatur nach Möglichkeit steigerten und die Einwirkungsdauer auf 4—5 Stunden erhöhten. Wir führten den Versuch so aus, daß wir das Vanadin-Phosphorsäuregemisch mit der vierfachen Menge an Natriumchlorid innig im Achatmörser verrieben, quantitativ in zwei Porzellanschiffchen einfüllten, dann im Rohr vorerst alles Wasser bei mäßiger Temperatur entfernten und nunmehr glühten, am Schluß die Hitze nach Möglichkeit, ohne daß eine Aufblähung des Glases erfolgte, steigernd. Man erkennt das völlige Entweichen des Vanadins sehr schön daran, daß der Inhalt der Schiffchen absolut keine Rosafärbungen mehr aufweist. Als wir nun die Vanadinsäure im Destillat bestimmten, und schließlich den gelösten Inhalt der Schiffchen mit Magnesiumchlorid fällen wollten, fanden wir zu unserem Erstaunen, daß derselbe gar keine Phosphorsäure mehr enthielt. So hatten wir ein neues Mittel der Verflüchtigung der Phosphorsäure im Tetrachlorkohlenstrome entdeckt. Was wir früher für die Alkaliphosphate nur durch deren Vermischung mit Kieselsäure für möglich hielten, läßt sich also auch einfach durch Kochsalz bewerkstelligen.

Um diese wichtige Tatsache an sich zu bestätigen, haben wir sogleich

VII. eine quantitative Verflüchtigung

der Phosphorsäure aus einem Gemenge von Kaliumphosphat, $KHPO_4$, und Kochsalz durch Glühen im Tetrachlorkohlenstoffstrome ausgeführt. Hierzu verrieben wir 0,3305 g dieses Phosphates mit 2 g Natriumchlorid, füllten das Gemisch in zwei geräumige Porzellanschiffchen und erhitzten dasselbe 5 Stunden lang bei heller Rotglut im Tetrachlorkohlenstoffstrome. Das

so erhaltene Destillat ergab 0,1074 g $Mg_2P_2O_7 = 20,72\%$ P_2O_5, Theorie 20,20%, während in dem nichtflüchtigen Rückstand keine Spur von Phosphorsäure mehr nachgewiesen werden konnte.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1909.

---

94. Über die Verflüchtigung von Borsäure beim Erhitzen derselben in einem Tetrachlorkohlenstoff-Methylalkoholstrome;

von

P. Jannasch und Henry F. Harwood.

(Vorläufige Mitteilung.)

Versuche, in einem Quarzschiffchen befindliches Borsäureanhydrid durch Erhitzen im Tetrachlorkohlenstoffstrome zu verflüchtigen, verliefen vollkommen resultatlos und bestätigten die bereits in der Arbeit von Lothar Meyer (vgl. w. o.) hierüber gemachte kurze Angabe. Dieselben hatten aber sofort ein positives Ergebnis, als wir dem Tetrachlorkohlenstoff ein Viertel seines Volumens an Methylalkohol zufügten. Mit diesem Gemenge läßt sich schon bei ganz mäßiger Glühhitze die Borsäure rasch und quantitativ verflüchtigen, ohne daß sich dabei Kohlenstoff im Schiffchen oder Verbrennungsrohr ablagert. Wir konnten auf diese Weise 0,3577 g B_2O_3 im Verlauf von einer Stunde Erhitzungsdauer quantitativ verflüchtigen, so daß das benutzte Quarzschiffchen keine Spur mehr davon enthielt (Gew. desselben vor dem Versuch = 7,1898 g, nach der Destillation der Borsäure darin = 7,1896 g).

Obige Verflüchtigungsform der Borsäure als Methylester ist zweifellos eine sehr einfache und vielfach anwendbare und wird sich gewiß ebensogut direkt für die Borate eignen, wenn man an Stelle des bloßen Methylalkohols einen Zusatz von Salzsäure-Methylalkohol benutzt, mit welchen Versuchen wir zurzeit beschäftigt sind.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1909.

Über die Reduktion von Oxyazoverbindungen;

von

Heinrich Goldschmidt und **Moritz Eckardt**.

(Mitgeteilt von H. Goldschmidt.)

Die Frage nach der Konstitution der Oxyazoverbindungen scheint nun durch die Arbeiten von H. Goldschmidt und O. Löw-Beer[1]), sowie von K. Auwers und M. Eckardt[2]) definitiv dahin entschieden zu sein, daß sämtliche Oxyazokörper, welcher Reihe sie auch angehören mögen, als hydroxylierte Azoverbindungen anzusehen sind. Wenn wir es von neuem unternommen haben, über Repräsentanten dieser Körperklasse Versuche anzustellen, so waren es namentlich die quantitativen Verhältnisse, in denen bei der Reduktion der acylierten o-Oxyazokörper die verschiedenen Spaltprodukte auftreten, welche uns interessierten.

Wie ich vor 18 Jahren gezeigt habe[3]), entstehen bei der Reduktion von acylierten p-Oxyazokörpern, z. B. von Acetyloxyazobenzol, mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung die entsprechenden Hydrazoverbindungen. Die Reduktion acylierter Oxyazokörper liefert unter denselben Bedingungen mitunter gleichfalls Hydrazoderivate, die in ihren Eigenschaften mit denen der Parareihe große Ähnlichkeit zeigen, mitunter aber geht die Reduktion weiter, und als Hauptprodukte werden Amidophenole und Anilide gewonnen. In manchen Fällen entsteht auch erst ein Hydrazokörper, der bei weiterer Einwirkung der reduzierenden Agentien die oben genannte Spaltung erleidet. Solche Fälle sind schon von Goldschmidt und Pollak[4]) beobachtet worden. Meldola hat dann später

---

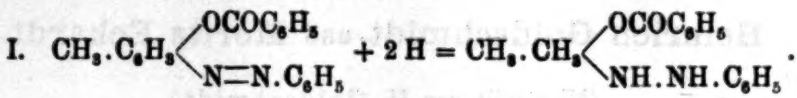
[1]) Ber. **38**, 1098 (1905).

[2]) Ann. Chem. **359**, 336 (1908).

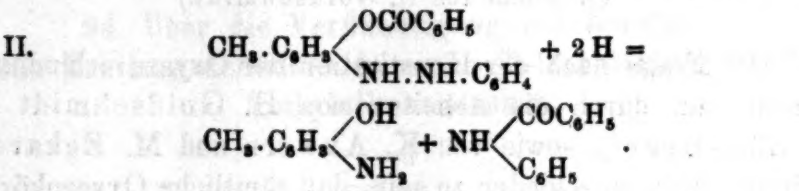
[3]) Goldschmidt u. Brubacher, Ber. **24**, 2300 (1891).

[4]) Meldola, Hawkins u. Burl, Journ. chem. Soc. **63**, 923 (1893); Meldola u. Hanes, daselbst **65**, 834 (1894).

gefunden, daß bei der Spaltung der acylierten Oxyazokörper neben Amidophenol und Anilid auch N-acylierte Amidophenole und Anilin entstehen. Wenn wir etwa als Beispiel das Benzoat des Benzolazo-p-Kresols wählen, so geben die verschiedenen Reaktionen (in den Gleichungen ist die Hydroxylformel der Oxyazokörper zugrunde gelegt) folgendermaßen vor sich:

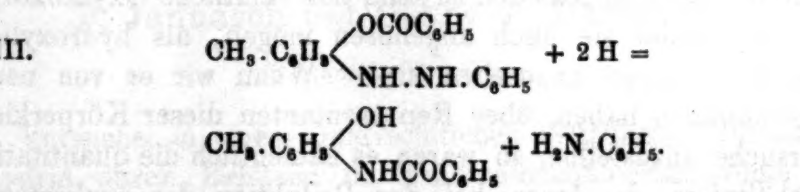


$$\text{I.}\quad CH_3.C_6H_3\begin{cases}OCOC_6H_5\\ N{=}N.C_6H_5\end{cases} + 2\,H = CH_3.CH_3\begin{cases}OCOC_6H_5\\ NH.NH.C_6H_5\end{cases}.$$



$$\text{II.}\quad CH_3.C_6H_3\begin{cases}OCOC_6H_5\\ NH.NH.C_6H_4\end{cases} + 2\,H =$$

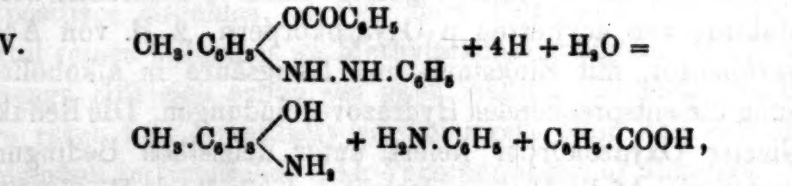
$$CH_3.C_6H_3\begin{cases}OH\\ NH_2\end{cases} + NH\begin{cases}COC_6H_5\\ C_6H_5\end{cases}.$$



$$\text{III.}\quad CH_3.C_6H_3\begin{cases}OCOC_6H_5\\ NH.NH.C_6H_5\end{cases} + 2\,H =$$

$$CH_3.C_6H_3\begin{cases}OH\\ NHCOC_6H_5\end{cases} + H_2N.C_6H_5.$$

Endlich ist aber noch unter dem Einfluß des Reduktionsprozesses eine vierte Möglichkeit gegeben, die durch die Gleichung



$$\text{IV.}\quad CH_3.C_6H_3\begin{cases}OCOC_6H_5\\ NH.NH.C_6H_5\end{cases} + 4\,H + H_2O =$$

$$CH_3.C_6H_3\begin{cases}OH\\ NH_2\end{cases} + H_2N.C_6H_5 + C_6H_5.COOH,$$

ausgedrückt ist. Meldola[1]) hat schon vor langer Zeit nachgewiesen, daß bei Anwendung starker Reduktionsmittel der Zerfall vollständig in dieser Richtung verlaufen kann, und weiter unten werden Belege erbracht, die das Eintreten dieses Reaktionsverlaufes auch bei Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure wahrscheinlich machen. Wenn daher Auwers[2]) die Ansicht ausspricht, daß der Nachweis von Anilin unter den Reduktionsprodukten genügt, um eine Spaltung nach Gleichung III (Bildung eines N-Acylamidophenols) annehmen zu dürfen, so kann ich dem nicht beipflichten.

---

[1]) Meldola u. Morgan, Journ. chem. Soc. 55, 603 (1889).

[2]) Auwers u. Eisenlohr, Ber. 41, 417.

Für mich war es von Interesse, das Verhältnis festzustellen, in welchem die Reaktionen II und III nebeneinander verlaufen, wenn man die Reduktion unter den von mir und Brubacher (a. a. O.) angewandten Bedingungen ausführt.

I. Benzoylbenzolazo-β-naphtol,

$$C_{10}H_6\begin{cases}N_2.C_6H_5 & \alpha\\ OCOC_6H_5 & \beta\end{cases}.$$

Diese bei 125° schmelzende Verbindung läßt sich durch anhaltendes Erwärmen des Benzolazo-β-naphtols (Schmelzp. 134°) mit überschüssigem Benzoylchlorid auf ca. 200° im Ölbad erhalten. Bequemer ist es aber, den Azokörper und Benzoylchlorid in Pyridinlösung unter starker Abkühlung aufeinander einwirken zu lassen. Beim Umkristallisieren aus heißem Alkohol scheiden sich hell orangegelbe Nadeln in radialstrahligen Büscheln aus. Die Länge der Nadeln erreichte bis zu einem halben Zentimeter. Diese Modifikation ist indessen bei gewöhnlicher Temperatur instabil. Nach kürzerer oder längerer Zeit beginnen sich kleine rubinrote Körnchen anzusetzen, die Menge der gelben Nadeln vermindert sich schnell, und schließlich verschwinden sie gänzlich, während am Boden des Gefäßes große rubinrote Kristalle, die stabile Modifikation, ausgeschieden sind.

Stud. Victor Moritz Goldschmidt untersuchte die kristallographischen Verhältnisse. Er teilt darüber folgendes mit:

„Wird die gelbe oder die rote Modifikation geschmolzen, so erhält man beim Abkühlen eine dunkelrote, durchsichtige Masse. Es ist dies die unterkühlte, fast feste Schmelze; dieselbe erwies sich als völlig isotrop. Wird sie mit einem Tropfen Methylalkohol in Berührung gebracht, so wird die ganze Masse fast augenblicklich in die gelbe Modifikation umgewandelt.[1]) Von wenigen Kristallisationszentren ausgehend, bildeten sich durch die ganze Masse radialstrahlige Büschel. Die einzelnen Nadeln waren nicht näher kristallographisch

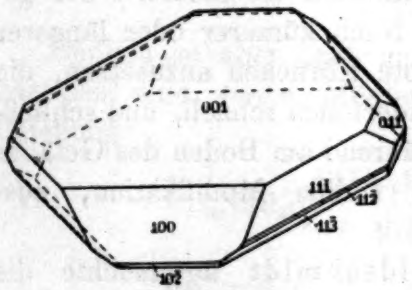
[1]) Die Umwandlung der unterkühlten Schmelze in die gelbe und später in die rote Modifikation geht auch ohne Lösungsmittel vor sich, nimmt dann aber viel längere Zeit in Anspruch.

untersuchbar; im Polarisationsmikroskop zeigten sie, soweit ihre Beschaffenheit eine Untersuchung zuließ, gerade Auslöschung. Die beim Umkristallisieren aus heißen Lösungsmitteln zuerst entstehenden gelben Nadeln stimmten völlig mit den eben beschriebenen überein.

Die stabile dunkelrote Modifikation, welche sich nach dem Auftreten der gelben Nadeln auf Kosten derselben bildete, tritt sehr oft auch direkt bei der Kristallisation bei gewöhnlicher Temperatur auf. Sie ließ sich bequem kristallographisch untersuchen. Die untersuchten Kristalle waren aus Methylalkohollösung erhalten. Kristallsystem monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 1{,}2052 : 1 : 2{,}1362.$$
$$\beta = 116° 45\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $r' = \{10\bar{2}\}$, $q = \{011\}$, $w = \{11\bar{1}\}$, $\iota = \{11\bar{2}\}$, $\chi = \{11\bar{3}\}$.



Figur 1.

Die Kristalle waren meist nach $c\{001\}$ tafelförmig (s. Figur 1), seltener waren $a\{100\}$ und $c\{001\}$ gleich stark entwickelt und die Kristalle gleichzeitig nach der b-Achse gestreckt. Die Flächen waren glänzend, wenn auch meist etwas gekrümmt. Die Fläche $\{11\bar{2}\}$ erlaubte wegen ihrer Kleinheit nur aproximative Messungen. Folgende sind die beobachteten und berechneten Winkel. (n gleich Anzahl Kanten).

	Berechnet	Beobachtet	n	Grenzen
$(001):(\bar{1}11)$	—	85° 20½'*	16	84° 58' —85° 40'
$(001):(100)$	—	63° 14½'*	11	62° 59' —63° 33'
$(001):(011)$	—	62° 20'*	11	62° 9' —62° 44'
$(100):(011)$	77° 56'	77° 58'	4	77° 56' —78° 3½'
$(\bar{1}11):(011)$	44° 11½'	44° 6'	4	43° 59' —44° 12'
$(\bar{1}11):(\bar{1}00)$	57° 52½'	57° 59½'	3	57° 55½'—58° 4'
$(011):(11\bar{1})$	50° 5'	49° 58½'	2	49° 50½'—50° 6½'
$(011):(\bar{1}13)$	35° 7½'	35° 5½'	2	35° 1' —35° 10'
$(001):(\bar{1}13)$	48° 23'	48° 20½'	4	48° 11½'—48° 32'
$(001):(\bar{1}12)$	64° 7½'	ca. 64°	3	63½° —64°
$(100):(10\bar{2})$	63° 58½'	63° 53'	2	63° 50½'—63° 55½'

Mit einem Gemenge von Methylalkohol und Äther erhält man leicht Ätzfiguren. Die Ätzfiguren auf c (001) (s. Figur 1 a) entsprechen der prismatischen Klasse des monoklinen Systems. Es sind langgestreckte Dreiecke, symmetrisch nach {010}, welche ihre Spitze nach der Kante mit (100) wenden. Auf (001) und (00$\bar{1}$) wurden dieselben Ätzfiguren erhalten.

Figur 1 a.

Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene; durch c {001} ist eine Achse sichtbar. Charakter der Doppelbrechung positiv.

Die Reduktion des o-Benzylbenzolazo-β-naphtols wurde in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub (zu allen Versuchen wurde ein und dasselbe Präparat verwendet) und Essigsäure ausgeführt. Da nach Goldschmidt und Brubacher (a. a. O.) ein Hydrazoderivat dabei nicht entsteht, so wurde das Reaktionsgemisch, das in wenigen Augenblicken entfärbt war, in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, der Niederschlag, der aus Benzanilid (Gleichung II) und N-Benzoyl-α-amido-β-naphtol (Gleichung III) bestand, abfiltriert, darauf mit 5proz. Natronlauge verrieben, wieder filtriert und das zurückbleibende Benzanilid nach dem Auswaschen getrocknet und gewogen. Es wurde durch den Schmelzpunkt identifiziert, der erst mit dem Präparat selbst dann mit einer Mischung desselben mit reinem Benzanilid genommen wurde. Aus dem alkalischen Filtrat wurde das Benzoylamidonaphtol durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt, filtriert, getrocknet und gewogen. Auwers und Eisenlohr (a. a.. O) vermuteten, daß dieser Körper noch nicht dargestellt sei und haben ihn durch partielle Verseifung des Dibenzoyl-α-amido-β-naphtols bereitet. Indessen kann diese Verbindung auf eine Existenz von über ein Vierteljahrhundert zurücksehen, indem sie 1883 von W. Böttcher[1]) dargestellt und in einer von Auwers mehrfach zitierten Abhandlung bebeschrieben ist.[2]) Auwers und Eisenlohr geben den Schmelzpunkt zu 232°—233° an, Böttcher hingegen zu 245°, wir

[1]) Ber. 16, 1935.

[2]) Wir konnten die Verbindung in Richters Tabellen nicht auffinden. Im Beilstein ist sie mit unrichtiger Konstitutionsformel Bd. II, S. 1149 beschrieben, außerdem ist sie S. 1180 bei der Darstellung des Benzenylamidonaphtols erwähnt.

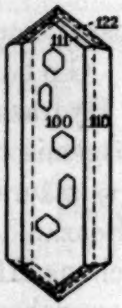
haben für ein mehrfach umkristallisiertes Präparat 245°—246° gefunden.

Eine nähere Bestimmung der Eigenschaften des Körpers schien wünschenswert, und ich habe daher Stud. Victor Moritz Goldschmidt gebeten, auch diese Substanz kristallographisch zu untersuchen. Er machte darüber folgende Mitteilung:

Kristallsystem: rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 0{,}813 : 1 : 0{,}723.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}$, $p = \{110\}$, $o = \{111\}$, $e = \{122\}$.



Figur 2.

Die Kristalle waren teils nach der c-Achse verlängert und gleichzeitig nach $a\{100\}$ linealartig flachgedrückt (siehe Fig. 2), teils kurzprismatisch. Sie erreichten nur eine sehr geringe Größe, selten 1 mm in der Länge. In der vertikalen Prismenzone waren die Kristalle gestreift; dies, sowie die äußerst geringe Größe der Endflächen, machte es unmöglich, genauere Messungen zu erhalten. Die Schwankungen in den Winkelwerten zeigten keine Regelmäßigkeiten, die auf eine geringere Symmetrie, als die rhombische schließen lassen.

Folgende sind die beobachteten und berechneten Winkel.

	Berechnet	Beobachtet	n	Grenzen
(100) : (110)	—	39° 6′*	15	38° 42′— 39° 28′
(111) : ($\bar{1}$11)	—	71° 34′*	8	71° 12′— 71° 46′
(110) : ($\bar{1}$10)	101° 48′	101° 48′	9	101° 38′—102° 6′
(100) : (111)	54° 18′	54° 2′	9	53° 11′— 54° 42′
(100) : (122)	70° 11′	69° 40′	10	68° 55′— 70° 36′
(111) : (122)	15° 58′	15° 32′	15	15° 12′— 16° 0′
(122) : ($\bar{1}$22)	39° 38′	40° 30′	10	40° 9′— 40° 52′
(110) : (111)	41° 7′	ca. 41°	1	—
(122) : (1$\bar{2}$2)	66° 53′	ca. 67½°	2	ca. 67½°—67¾°

Die Flächenverteilung entspricht der Symmetrie der bipyramidalen Klasse des rhombischen Systems. Deutliche Ätzfiguren sind schwer zu erhalten. Mit Wasser oder durch kurzes Behandeln mit Alkohol erhält man auf beiden Flächen von $a\{100\}$ Ätzfiguren, deren Umriß der Umgrenzung der Fläche parallel geht (s. Fig. 2).

Die Kristalle waren teils farblos, teils (in manchen Kristallisationen) gelblich, bis hellrot gefärbt. Auf $a\{100\}$ wurde gerade Auslöschung beobachtet. Ebene der optischen Achsen ist {010}, die positive Mittellinie ist senkrecht auf {100}.

Die Reduktionsversuche lieferten folgende Ergebnisse:

I. 3 g Azokörper in 200 ccm Alkohol, 10 g Zinkstaub, 2,5 ccm Eisessig. Siedehitze. Schnelle Entfärbung. Eingießen in $1^1/_2$ l Wasser und etwas Salzsäure. 1,58 g Benzanilid = 94 %, 0,03 gr Benzoylamidonaphtol = 1,34 %.

II. 2 g Azokörper in 125 ccm Alkohol, 6 g Zinkstaub, 1 ccm Eisessig. Siedehitze. Eingießen in 750 ccm Wasser und Salzsäure. 0,98 g Benzanilid = 87,5 %, 0,09 g Benzoylamidonaphtol = 6 %. Im Filtrat wurde Anilin und etwas Bezoësäure nachgewiesen.

III. 3 g Azokörper in 200 ccm Alkohol, 20 g Zinkstaub, 3 ccm Eisessig. Siedehitze. Schnelle Entfärbung. Eingießen in 750 ccm Wasser und Salzsäure. 1,37 g Benzanilid = 81,6 %, 0,05 g Bezoylamidonaphtol = 2,23 %.

IV. 3 g Azokörper in 200 ccm Alkohol, 20 g Zinkstaub, 3 ccm Eisessig, 10 g kryst. Natriumacetat. Siedehitze. Schnelle Entfärbung. Eingießen in 750 ccm Wasser und Salzsäure. 1,37 g Benzanilid = 81,6 %, 0,06 g Benzoylamidonaphtol = 2,7 %.

V. 2 g Azokörper in 125 ccm Alkohol. Abkühlung auf Zimmertemperatur. Zusatz von 7 g Zinkstaub und 3 ccm Eisessig. Wurde $^1/_2$ Stunde lang geschüttelt, dann in 2 l Wasser eingegossen. 0,95 g Benzanilid = 85 %, 0,01 g Benzoylamidonaphtol = 0,7 %.

VI. 1,5 g Azokörper wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 10 g granuliertem Zink und 2,5 ccm Eisessig reduziert. Nach halbstündigem Kochen Entfärbung. Wurde im ganzen 3 Stunden lang gekocht, dann mit Wasser gefällt. Es wurden 0,62 g eines rotbraunen, in Alkali unlöslichen Niederschlags erhalten, der für sich bei 156°, mit der gleichen Menge reinen Benzanilids vermischt bei 159° schmolz. Also unreines Benzanilid, entsprechend 73,9 % der theoretischen Ausbeute. Aus dem alkalilöslichen Teil des Niederschlags fielen 0,18 g Benzoylamidonaphtols aus = 13 %.

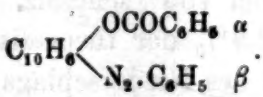
VII. 3 g Azokörper, in 200 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 20 g Zinkstaub und 5 ccm konz. Salzsäure heiß reduziert. Der alkaliunlösliche Teil des Niederschlags, der beim Eingießen in Wasser ausfiel, wog nur 0,27 g, war klebrig und nicht einheitlich. Benzanilid konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Aus dem alkalilöslichen Teil des Niederschlags

fällte Kohlensäure 0,005 g eines Körpers, der ohne weitere Reinigung bei 238° schmolz, also das Benzoylamidonaphtol war.

Die Versuche mit Zinkstaub und Essigsäure ergeben alle, daß die Hauptreaktion nach Gleichung III verläuft, indem stets über 80% der theoretischen Menge von Benzanilid entsteht. Die eine Ausbeutebestimmung, die in der Arbeit von Goldschmidt und Brubacher ausgeführt wurde, und die nur 60% ergab, muß demnach unter besonders ungünstigen Verhältnissen ausgeführt worden seien, oder es mußte ein Wägefehler vorliegen.

Nach den Versuchsergebnissen sieht es beinahe aus, wie wenn beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur die normale Spaltung des Azokörpers, die das Benzoyl-α-amido-β-naphtol liefert, noch mehr zurückgedrängt wird, als in der Siedehitze, doch möchte ich dies nicht als feststehend ansehen, da die quantitativen Bestimmungen schon der Wasserlöslichkeit der Körper wegen nicht scharf genug sind. Der Zusatz eines gleichjonigen Elektrolyten (Versuch IV) übt keinen merklichen Einfluß aus. Eine Verlangsamung der Reduktion durch Ersatz des Zinkstaubs mit granuliertem Zink (Versuch VI) bewirkt eine Verminderung der Benzanilidausbeute, erhöht dagegen die Menge des Benzoylamidonaphtols. Ersatz der Essigsäure durch Salzsäure (Versuch VII) bewirkt einen ganz anderen Reaktionsverlauf, bei welchem Benzanilid, das Produkt der abnormen Einwirkung nicht in merklichen Mengen gebildet wird. Eine nähere Untersuchung der dabei entstehenden Reduktionsprodukte wurde nicht ausgeführt.

2. o-Benzoylbenzolazo-α-naphtol,



Das Benzolazo-α-naphtol wurde nach Zincke und Bindewald[1]) aus β-Naphtochinon und salzsaurem Phenylhydrazin in Eisessiglösung bereitet. Die Benzoylierung wurde entweder nach Goldschmidt und Löw-Beer durch Kochen mit übersahüssigem Benzoylchlorid oder nach Auwers und Eckardt

[1]) Ber. 17, 3026 (1884).

durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Lösung des Azokörpers in Pyridin bereitet. Schmelzp. 191°. Die Reduktionsversuche wurden sämtliche in Alkohollösung vorgenommen. 1 g des Benzoylkörpers brauchte ca. 250 ccm Alkohol zur Lösung. Um Auflösung zu erhalten, mußte längere Zeit gekocht werden.

I. 1 g Azokörper in 250 Teilen gewöhnlichem Alkohol gelöst. Die Lösung wurde auf 40° abgekühlt. 3 g Zinkstaub und 1 ccm Eisessig entfärbten sofort. Beim Eingießen der filtrierten Lösung in 2 l Wasser trat eine Ausscheidung auf, während sich die Lösung grünlich färbte (β-Amido-α-naphtol). Der schwach rotgelb gefärbte Niederschlag wog 0,9 g und schmolz bei 160°—161°, gemischt mit Benzanilid bei 150°. Er bestand also hauptsächlich aus der Hydrazoverbindung. Durch Umkristallisieren aus Benzol wurden weiße Kristalle vom Schmelzp. 170° erhalten, was auf die Hydrazoverbindung stimmt.

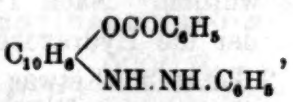
II. Derselbe Versuch wurde bei Siedehitze ausgeführt. Zeit der Einwirkung ca. $^1/_2$ Minute. Der Niederschlag wog 0,69 g, schmolz unscharf bei 142°—147°, nach dem Umkristallisieren bei 169°—170°. Gemischt mit reinem Hydrazokörper schmolz der umkristallisierte Körper unverändert. In der wäßrigen Flüssigkeit konnte Amidonaphtol und Anilin nachgewiesen werden.

III. 2 g Azokörper in 500 ccm Alkohol wurden mit 6 g Zinkstaub und 2 ccm Eisessig 1 Stunde lang gekocht, worauf unter weiterem Kochen zweimal noch je 1 g Zinkstaub und 1 g Eisessig zugesetzt wurden. Nach $1^1/_2$stündigem Kochen wurde die Lösung, in der die Hydrazoverbindung nicht mehr nachweisbar war, in 2 Liter mit etwas Salzsäure versetztes Wasser gegossen. Der rotbraune Niederschlag wog nach dem Behandeln mit 5proz. Natronlauge und Trocknen 0,6 g, schmolz für sich bei 156°, nach dem Vermischen mit Benzanilid bei 158°. Er bestand also der Hauptmasse nach aus Benzanilid, entsprechend 52,7 % der Theorie. Aus der alkalischen Flüssigkeit fällte Kohlensäure 0,09 g einer grünweißen, kristallinischen Substanz vom Schmelzp. 175°—182°. Der Schmelzpunkt der aus Benzol umkristallisierten Substanz (farblose, glasglänzende

Prismen) lag bei 190°. Nach Auwers und Eckardt (a. a. O.) schmilzt das N-Benzoyl-β-amido-α-naphtol bei 191°, so daß das Vorliegen dieser Verbindung sichergestellt ist und zwar sind 6% der theoretischen Menge gebildet. In dem Filtrat von dem aus Benzanilid und der obengenannten Benzoylverbindung bestehenden Niederschlags ließ sich neben β-Amido-α-naphtol auch Benzoesäure in nicht unerheblichen Mengen nachweisen.

IV. 1,33 g Azokörper in 350 ccm Alkohol wurden mit 6 g Zinkstaub und 2 ccm Eisessig ½ Stunde lang gekocht, dann wurden 2 g Zinkstaub und 2 ccm Eisessig zugesetzt, worauf noch 1 Stunde lang gekocht wurde. Beim Eingießen in 2 l Wasser und Salzsäure entstand ein reinweißer Niederschlag, der abfiltriert und mit 5proz. Natronlauge verrieben wurde, wobei er sich grünlich färbte. Das in Natron Unlösliche wog 0,57 g und schmolz bei 156°, vermischt mit Benzanilid bei 158,5°. Es war also der Hauptmasse nach Benzanilid, entsprechend 76,4% der theoretischen Ausbeute. Die alkalische Lösung schied beim Einleiten von Kohlensäure 0,09 g eines grünweißen, krystallinischen Körpers vom Schmelzp. 183° (vorheriges Erweichen) aus, der nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 190° schmolz, welcher Schmelzpunkt durch Vermischen mit N-Benzoyl-β-amido-α-naphtol nicht geändert wurde, so daß also das Vorliegen dieser Verbindung (Ausbeute 9%) bewiesen ist. In dem Filtrat von der festen Ausscheidung konnte β-Amido-α-naphtol, Anilin und Benzoesäure nachgewiesen werden.

V. Die bei 170°—171° schmelzende Hydrazoverbindung

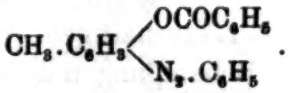


wurde rein dargestellt und der Reduktion unterworfen. 0,7 g der Verbindung wurden in Alkohol gelöst mit 3 g Zinkstaub und 7 ccm Eisessig eine Viertelstunde lang gekocht, nach welcher Zeit noch unveränderte Substanz nachgewiesen wurde. Darauf wurde weiter mit Zinkstaub und 1 ccm Eisessig gekocht, bis kein Hydrazokörper mehr vorhanden war. Beim Einfiltrieren in reines Wasser schied sich ein fein kristallinischer weißer, bald grünlichweiß werdender Niederschlag aus, der nach

dem Abfiltrieren mit Natron verrieben wurde. So wurden 0,32 g eines grünlichen Körpers erhalten, der beim Behandeln mit Methylalkohol bis auf 0,02 g eines dunkelgrünen Körpers in Lösung ging. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols hinterblieben farblose Nadeln vom Schmelzp. 160°, also Benzanilid, entsprechend 79 % der theoretischen Menge. Die alkalische Flüssigkeit gab mit Kohlensäure 0,06 g eines bei 184° schmelzenden Körpers, also Benzoylamidonaphtol, entsprechend 11,7 %.

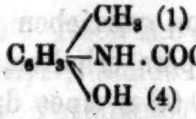
Diese Versuche zeigen, daß das o-Benzoylbenzolazo-α-naphtol sich dem Isomeren sehr ähnlich verhält. Wenn auch bei dem α-Naphtolderivat die Hydrazoverbindung isolierbar ist, was bei dem β-Naphtolderivat nicht eintrifft, so ist doch der endgültige Reaktionsverlauf, wenn man unter den von uns gewählten Bedingungen arbeitet, derselbe. Es entsteht Benzanilid als Hauptprodukt, das entsprechende N-Benzoylamidonaphtol als Nebenprodukt. Außerdem zerfällt ein Teil der benzoylierten Azoverbindung vollständig in Benzoesäure, Anilin und Amidonaphtol. Das Verhältnis Benzanilid: Benzoylamidonaphtol ist bei dem α-Naphtolderivat im Vergleich mit den Resultaten der β-Reihe etwas zu ungunsten des Benzanilids verschoben. Es scheint mir aber in dieser kleinen Verschiedenheit kein Grund vorzuliegen, mit Willstätter[1]) einen konstitutionellen Unterschied zwischen diesen Isomeren anzunehmen.

3. o-Benzoylbenzolazo-p-kresol,



Die Reduktion dieses Körpers in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte ergab Goldschmidt und Brubacher nur die Hydrazoverbindung. Auwers und Eckardt (a. a. O. S. 357) haben beobachtet, daß beim Verarbeiten größerer Mengen auch Benzanilid auftritt. Bei der Reduktion des Hydrazokörpers in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub erhielten sie N-Benzoylamido-p-kresol,

[1]) Willstätter u. Parnas, Ber. 40, 3971 (1907).



in größerer, Benzanilid in geringerer Ausbeute.

Wir haben die Reduktion auf folgende Arten ausgeführt.

I. 3 g des benzoylierten Azokörpers wurden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit 6 g Zinkstaub gekocht, nach halbstündigem Kochen färbte sich eine Probe mit konz. Schwefelsäure gelb, die Spaltung war also noch nicht vollendet. Nach dreistündigem Kochen trat diese Färbung nicht mehr ein. Die Reaktionsmischung wurde in salzsäurehaltiges Wasser filtriert. Es schied sich ein klebriger Niederschlag aus, der selbst nach dreitägigem Stehen nicht fest wurde. Beim Verreiben mit fünfproz. Natronlauge ging ein Teil in Lösung. Kohlensäure fällte daraus 0,99 g eines bei 187°—188° schmelzenden Körpers. Das N-Benzoylamido-p-kresol schmilzt bei 189°—190°. Es waren somit von diesem Körper 45,9 % der theoretischen Menge entstanden. Dies stimmt mit der Ausbeute überein, die Auwers und Eckardt bei der analogen Reduktion des Hydrazokörpers erhielten. Der alkaliunlösliche Rückstand wog nach dem Trocknen 0,8 g. Er enthielt reichlich Benzanilid.

II. 3 g Benzoylbenzolazo-p-kresol wurden in 100 ccm warmem Alkohol gelöst und mit 8 g Zinkstaub und 2 ccm Eisessig gekocht. Nach einer halben Stunde war noch Hydrazoverbindung mit konz. Schwefelsäure nachweisbar, nach drei Stunden nicht mehr. Das Filtrat vom Zinkstaub war farblos, färbte sich aber an der Luft grünlich (Amido-p-kresol). Der Niederschlag, der in salzsäurehaltigem Wasser entstand, war rein weiß. Nach der Behandlung mit Natronlauge erwies er sich als reines Benzanilid im Gewicht von 1,65 g, entsprechend 88,2 % der Theorie. Aus der alkalischen Lösung fielen mit Kohlensäure 0,08 g eines schwach rosagefärbten kristallinischen Pulvers vom Schmelzp. 189° aus, also N-Benzoyl-β-amido-α-naphtol, entsprechend 3,7 % der theoretischen Ausbeute.

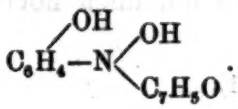
Wie man sieht, verhält sich das Benzoat des Benzolazo-p-kreols bei der Reduktion in alkoholischer Lösung ganz ähnlich, wie die übrigen Benzoate der Orthoreihe, wenn nur die Einwirkung genügend lange fortgesetzt wird. Gleichzeitig

bieten die hier mitgeteilten zwei Versuche ein ausgezeichnetes Beispiel dafür, wie verschieden die Reduktionen verlaufen, je nachdem, ob man Eisessig oder Alkohol als Lösungsmittel anwendet. Im ersteren Falle entsteht reichlich N-Benzoylamidokresol, die Reduktion des primär entstehenden Hydrazokörpers verläuft also zu einem größeren Teil normal (Gleichung III), bei Anwendung von Alkohol hingegen entsteht dieser Körper in ganz untergeordneter Menge, und die Spaltung geht fast völlig nach Gleichung II vor sich. Es ist also durchaus nicht statthaft, aus den nach der einen Methode erhaltenen Ausbeuten Schlüsse auf den Reaktionsverlauf bei Anwendung eines anderen Lösungsmittels zu ziehen.

Ein gutes Beispiel hierfür bietet die Reduktion des o-Nitrophenylbenzoats mit Zinkstaub. Auwers[1]) hat o-Nitro-p-kresylbenzoat in kalter Eisessiglösung mit Zinkstaub reduziert und hierbei N-Benzoyl-o-amido-p-kresol erhalten. Er glaubt, in der Arbeit von mir und Brubacher sei ein Irrtum unterlaufen, weil wir bei der Reduktion des o-Nitrophenylbenzoats die wir in alkoholischer Lösung ausgeführt haben, nicht Benzoyl-o-amidophenol gefunden haben. Ich habe diese Reduktion neuerdings wiederholt und kann bestätigen, daß, wenn die Versuchstemperatur niedrig gehalten wird, dieser Körper tatsächlich nicht in nachweisbaren Mengen entsteht. Was bei der früheren Untersuchung übersehen wurde, ist, daß neben o-Amidophenol und Benzoesäure ein Köper entsteht, der sich beim Eingießen der vom Zinkstaub abfiltrierten Lösung in salzsäurehaltiges Wasser nicht ausscheidet und der der Lösung mit Äther entzogen werden muß. Dieser Körper vom Schmelzpunkt 114°, dem die Formel $C_{13}H_{11}NO_3$ zukommt und der aller Wahrscheinlichkeit nach ein Hydroxylaminderivat ist[2]), wird zurzeit von Herrn John Oxaal weiter untersucht. Wird die Reduktion des o-Nitrophenylbenzoats in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure in der Wärme ausgeführt, so entsteht allerdings Benzoyl-o-amidophenol,

[1]) Ann. Chem. 260, 18.

[2]) Wahrscheinlich



$$o.C_6H_4\begin{cases}NH.C_7H_5O\\OH\end{cases},$$

zu ungefähr 50 % der theoretischen Menge neben o-Amidophenol und Benzoesäure.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß bei der Reduktion von benzoylierten o-Oxyazokörpern mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung als Hauptreaktion die durch Gleichung II ausgedrückte Spaltung in Benzanilid und Amidophenol verläuft, gleichgültig ob der intermediär entstehende Hydrazokörper faßbar ist oder nicht. Die derGleichung III entsprechende Spaltung in N-Benzoylamidophenol und Anilin, resp. ein Substitutionsprodukt derselben tritt gegenüber der zuerst genannten Reaktion zurück. Sie wird aber bedeutend in den Vordergrund gerückt, wenn Eisessig als Lösungsmittel angewandt wird. Die durch Gleichung IV ausgedrückte Reaktion, Reduktion in Base und Amidophenol unter gleichzeitiger Abspaltung von Benzoesäure scheint eine ganz allgemeine zu sein. Sie tritt nicht nur bei der Reduktion von benzoylierten o-Oxyazokörpern auf, sondern auch bei der Reduktion des o-Nitrophenylbenzoats. Diese Art der Reduktion ist übrigens nicht nur für o-Verbindungen charakteristisch, sondern läßt sich auch in der p-Reihe nachweisen. So gibt z. B. Benzoylhydrazophenol, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4OC_7H_5O$, bei anhaltender Reduktion der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure neben Anilin und anderen Reduktionsprodukten, die noch nicht vollständig untersucht wurden, erhebliche Mengen von Benzoesäure. Diese muß unter der Reduktion entstanden sein, denn das ursprüngliche Benzoat gibt selbst bei stundenlangem Kochen mit 96-proz. Alkohol und Essigsäure keine nachweisbaren Mengen von Benzoesäure ab. Diese eigentümliche Beschleunigung des Verseifungsprozesses unter der Reduktion schließt sich vielleicht der von mir und Stöcker vor vielen Jahren gefundenen Begleiterscheinung der Reduktion von aromatischen Ketoximen an, die neben dem Übergang in Amine in nicht unerheblicher Menge die Beckmannsche Umlagerung erleiden.[1])

Zum Schluß möchte ich mich noch gegen eine Bemerkung

[1]) Ber. 24, 2797 (1891).

wenden, die Herr Auwers in seiner zusammenfassenden Abhandlung „Die Konstitution der Oxyazokörper“[1]) über meine frühere, von mir auf Grund meiner eigenen Versuche längst verlassenen Auffassung aller Oxyazoverbindungen als Hydrazone macht. Es scheint ihm schwer verständlich, wie man auf Grund des damals vorliegenden experimentellen Materials eine derartige Schlußfolgerung ziehen konnte, und er knüpft daran einige Worte über die Schädlichkeit vorgefaßter Meinungen an. Darauf möchte ich erwidern, daß einerseits zur damaligen Zeit (1891) das Auftreten reichlicher Mengen von Säureaniliden bei der Reduktion kaum anders gedeutet werden konnte, als daß das Säureradikal an Stickstoff gebunden sein mußte. Andererseits aber fiel mir schon damals die große Ähnlichkeit der Hydrazokörper der Para- und der Orthoreihe auf, die dazu zwingt, beiden Reihen dieselbe Konstitution zuzuschreiben. So mußte ich logischer Weise die Hydrazonformel für sämtliche Oxyazoverbindungen annehmen.[2])

Kristiania, April 1909.

---

[1]) Ann. Chem. 260, 11 (1908).
[2]) Ber. 24, 2315.

Berlinerblau und Turnbullsblau, Erwiderung an die Herren Erich Müller und Theophil Stanisch;

von

K. A. Hofmann.

In ihrer kürzlich erschienenen Mitteilung[1]) über Berlinerblau und Turnbullsblau kommen Erich Müller und Theophil Stanisch zu dem Schluß, daß es sich bei den blauen Verbindungen stets um Ferrocyanide handelt. „Dies haben bereits Hofmann und seine Mitarbeiter richtig herausgefühlt. Dagegen wird deren Behauptung, daß lösliches Berlinerblau und lösliches Turnbullsblau einerseits und unlösliches Berlinerblau und Turnbullsblau andererseits indentisch seien, durch unsere Versuche widerlegt.“ Ich muß zunächst betonen, daß sich meine Angaben[2]) über die unlöslichen blauen Niederschläge selbstverständlich nur auf die bei Luftzutritt oxydierten Präparate beziehen, was Müller und Stanisch erst an einer späteren Stelle erwähnen; denn die nicht oxydierte Fällung aus 1 Mol Ferricyankalium und 2 Mol Ferrosalz kann mit der aus 1 Mol Ferrocyankalium und 2 Mol Ferrisalz erhaltenen einfach zahlenmäßig nicht übereinstimmen.

Die Hauptfrage, ob die ersten Umsetzungsprodukte, nämlich lösliches Berlinerblau aus 1 Mol Ferrocyankalium mit 1 Mol Ferrisalz und lösliches Turnbullsblau aus 1 Mol Ferricyankalium und 1 Mol Ferrosalz miteinander identisch sind, hat Zd. H. Skraup[3]) schon im Jahre 1877 bejaht, was Müller und Stanisch nicht erwähnen. Ich habe die Angaben von Skraup bestätigt und zwischen sorgfältig gereinigtem löslichen Berlinerblau und löslichem Turnbullsblau keinen Unterschied

---

[1]) Dies. Journ. [2] **79**, 81 (1909).
[2]) Ann. Chem. **337**, 1.
[3]) Ann. Chem. **186**, 385 (1877).

gefunden. Beide sind nach der Formel $FeCy_6Fe^{III}K$ + Wasser zusammengesetzt und verhalten sich gegen Wasser, Ammoniak, Oxalsäure, Ammonoxalat, Ammontartrat vollkommen gleich.

Um nun die soeben gebildeten, also durch Fällen, Auswaschen, Trocknen noch nicht veränderten Stoffe miteinander vergleichen zu können, wählte ich die optische Methode.

Es wurden $^1/_{2000}$ normale Lösungen von Ferrocyankalium und Ferrichlorid einerseits, von Ferricyankalium und Ferrochlorid andererseits zu gleichen Raumteilen gemischt und im Kolorimeter von Krüss untersucht. Die Färbungen stimmten qualitativ und quantitativ überein, auch wenn zur Vermeidung von Oxydation ausgekochtes oder mit Kohlendioxyd gesättigtes Wasser verwendet wurde.

Die von Müller und Stanisch untersuchte Tatsache, daß bei der Einwirkung von mehr als 1 Mol Ferrocyankalium auf 1 Mol Ferrisalz das überschüssige Ferrocyankalium teilweise in Ferricyankalium übergeht, ist längst bekannt, denn Skraup[1]) sagt: „während wenn überschüssiges Ferrocyankalium mit Ferrisalz zusammengebracht wird, nach längerer Zeit das überschüssige Salz vollständig in Ferricyankalium umgewandelt wird."

Wenn ich auch den vollständigen Übergang in Ferricyankalium nicht erreichen konnte, so fand ich doch, daß überschüssiges Ferrocyankalium das lösliche Berlinerblau allmählich reduzierend verändert und in der Hitze schließlich in einen graugrünlichen, in Wasser unlöslichen Schlamm überführt, während das Ferrocyankalium in beträchtlichem Maße zu Ferricyankalium oxydiert wird. Im Lichte oder bei erhöhter Temperatur geht die Veränderung von löslichem Blau unter solchen Umständen erheblich schneller vor sich.

Es empfiehlt sich demnach zur Erzielung eines reinen Präparates, das lösliche Blau alsbald nach der durch Chlorkalium bewirkten Abscheidung von der Flüssigkeit zu trennen und einen größeren Überschuß von Ferrocyankalium zu vermeiden.

---

[1]) Ann. Chem. 186, 380 (1877).

Hinsichtlich der Bemerkung von Müller und Stanisch, Hofmann und seine Mitarbeiter haben „richtig herausgefühlt", daß es sich bei den blauen Verbindungen stets um Ferrocyanide handelt, muß ich auf meine von Müller und Stanisch nicht zitierte Mitteilung[1]) hinweisen. Es heißt dort wörtlich: „die Tatsache, daß die blauen Eisencyanide auch nach Behandlung mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd neben Ferrieisen noch Ferroeisen enthalten, führt also zu der Annahme, daß außen Ferrieisen und im Komplex Ferroeisen sitzt". Das Umgekehrte könnte nur dann der Fall sein, wenn das extraradikale Eisen ein durch Wasserstoffsuperoxyd nicht oxydierbares Ferroeisen wäre, was bei seiner sonstigen Reaktionsfähigkeit z. B. gegen OH-Ionen und der energischen Oxydationswirkung von Wasserstoffsuperoxyd gegen nicht komplex gebundenes Eisen unmöglich ist.

[1]) Ann. Chem. 352, 59.

Berlinerblau und Turnbullsblau II;

von

Erich Müller und **Theophil Stanisch.**

Während unsere vorliegende Mitteilung sich im Druck befand, erschien eine „Erwiderung" von K. A. Hofmann[1]) auf unsere erste Abhandlung. Wir wollen uns dazu alsbald äußern.

Wenn Hofmanns Angaben über die Identität der blauen Verbindungen sich nur auf die bei Luftzutritt „oxydierten" Präparate beziehen, so ist das Resultat seiner von uns zitierten Arbeit das, daß Turnbullsblau und Berlinerblau durch Oxydation identisch werden. Meint er nun, daß Turnbullsblau durch Oxydation in Berlinerblau übergeht, so können wir ihm nicht widersprechen, zumal schon Skraup dasselbe fand.[2]) „... wird der Körper Fe_7Cy_{18} (unlösliche Berlinerblau) gebildet werden, der, wie schon Williamson fand und wie ich mich wiederholt überzeugte, auch durch weitere Oxydation des Turnbullsblau entsteht..." In seiner Mitteilung[3]) spricht Hofmann zwar davon, daß sich seine Angaben auf die bei Luftzutritt ausgewaschenen Präparate beziehen, es geht aber daraus nicht hervor, daß er sich einer dabei eintretenden Oxydation bewußt ist, zumal wenn man ebenda auf S. 15 liest, „demnach darf man annehmen, daß Ferricyankalium mit überschüssigem Ferrosalz kein von den Ferrocyaniden verschiedenes Turnbullsblau liefert." Diesen Satz kann man in dieser Form nach unseren Ergebnissen nicht aufrecht erhalten. — Es liegt also so, daß unsere Resultate denen Hofmanns, wie sie nach seiner neuerlichen Erklärung zu verstehen sind, nicht widersprechen, sondern mit denselben direkt nichts zu tun haben. Denn über die Konstitution der primär entstehenden blauen Verbindungen, die wir zu ergründen suchten, hat Hofmann gar nichts aussagen wollen.

Ein Vergleich der nach unserer neuen Betrachtungs- und Untersuchungsweise gewonnenen Ergebnisse mit denen auch früherer Forscher empfiehlt sich erst nach Abschluß unserer Arbeiten. Ob wir selbst einen solchen durchführen werden, hängt davon ab, daß es uns in wünschenswerter Kürze gelingt.

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 150. [2]) Ann. Chem. 186, 385. [3]) Das. 337, 2.

Schon jetzt läßt sich aber sagen, daß wir ebensoviel frühere Angaben bestätigen, wie nicht bestätigen können.

Schließlich möchten wir noch erläutern, wie wir das Wort „herausgefühlt" verstanden wissen wollten. Wenn der Verlauf eines angestellten Versuches zweierlei Deutung zuläßt[1]) — und das gilt auch von dem[2]) angeführten Versuch — und der Experimentator sich für die eine Deutung entscheidet, ohne die Möglichkeit der anderen auszuschließen, so halten wir das für eine auf Grund des chemischen Gefühls getroffene Entscheidung, die aber deshalb nicht der Logik zu entbehren braucht.

Die nun folgende Mitteilung ist eine Ergänzung der kürzlich[3]) gemachten. Es galt nämlich einmal die dort gegebenen Resultate zu befestigen und dann dieselben derart zu erweitern, daß man einen Überblick bekommt über die sämtlichen beim Vermischen von Ferrichlorid und Ferrocyankalium einerseits, von Ferrochlorid und Ferricyankalium anderseits entstehenden Verbindungen.

I. Neue Versuche.

1. Es sind deshalb vier vollständige Reihen von Versuchen angestellt worden, zwei mit neutralen, zwei mit 0,1 n-sauren Lösungen und zwar in der Weise, daß die Mischung stets 100 ccm betrug, während in ihr das Verhältnis $FeCl_3$:K_4Feoc bzw. $FeCl_2$:K_3Feic zwischen 9:1 und 1:9 wechselte. Die Resultate sind in den Übersichten 1 bis 4 zusammengestellt.

Übersicht 1.

Lösung von Ferrichlorid, neutral, 20 ccm = 39,6 ccm Pmgt. ($^1/_{20}$).
Lösung von Ferrocyankalium, neutral, 20 ccm = 39,8 ccm Pmgt. ($^1/_{20}$).

Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht		In Lösung nach Reaktion				Im Niederschlag	
	K_4Feoc	$FeCl_3$	Feoc	Fei	Feoc	Feic	Fei	Fe^{II}:Fe^{III}	Fe^{II}:Fe^{III}	Fec:Fe
1.	10	90	19,9	178,2	0	0	151,6	—	0,748	0,748
2.	20	80	39,8	158,4	0	0	105,2	—	0,749	0,749
3.	30	70	59,7	138,6	0	0	79,4	—	0,752	0,752
4.	40	60	79,6	118,8	0	0	12,8	—	0,751	0,751
5.	43	57	85,6	112,9	0	0	0	—	0,758	0,758
6.	45	55	89,6	108,9	0	0	0	—	0,823	0,823
7.	48	52	95,5	103,0	0	0	0	—	0,927	0,927
8.	50	50	99,5	99,0	1,6	0	0	—	0,988	0,988
9.	60	40	119,4	79,2	26,8	13,2	0	2,03	1,40	1,002
0.	70	30	139,3	59,4	60,4	19,6	0	3,08	1,98	0,998
11.	80	20	159,2	39,6	94,8	23,6	0	4,02	4,03	1,030
12.	90	10	179,1	19,8	143,6	16,0	0	8,98	9,09	1,016

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 87; Ann. Chem. 337, 30, 31.
[2]) Ann. Chem. 352, 59 oder dies. Journ. [2] 79, 152. [3]) Das. 79, 81 ff.

Übersicht 2.

Lösung von Ferrichlorid, 0,1 n-HCl, 20 ccm = 38,0 ccm Pmgt. ($^1/_{20}$).
Lösung von Ferrocyankalium, 0,1 n-HCl, 20 ccm = 38,2 ccm Pmgt. ($^1/_{20}$).

Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht		In Lösung nach Reaktion				Im Niederschlag	
	K_4Feoc	$FeCl_3$	Feoc	Fei	Feoc	Feic	Fei	$Fe^{II}:Fe^{III}$	$Fe^{II}:Fe^{III}$	Fec:Fe
13.	10	90	19,1	171,0	0	0	145,6	—	0,752	0,752
14.	20	80	38,2	152,0	0	0	101,6	—	0,757	0,757
15.	30	70	57,3	133,0	0	0	56,4	—	0,748	0,748
16.	40	60	76,4	114,0	0	0	12,0	—	0,743	0,743
17.	43	57	82,1	108,3	0	0	0	—	0,760	0,760
18.	45	55	85,0	104,5	0	0	0	—	0,813	0,813
19.	48	52	91,0	98,8	0	0	0	—	0,931	0,931
20.	50	50	95,0	95,5	1,2	0	0	—	0,990	0,990
21.	60	40	114,6	76,0	34,0	4,8	0	7,1	1,12	1,003
22.	70	30	133,7	57,0	69,2	7,2	0	9,6	1,29	0,994
23.	80	20	152,8	38,0	104,0	10,8	0	9,6	1,79	1,000
24.	90	10	171,9	19,0	139,6	13,6	0	10,3	4,95	1,015

Übersicht 3.

Lösung von Ferrochlorid, neutral, 20 ccm = 40 ccm Pmgt. ($^1/_{20}$).
Lösung von Ferricyankalium, neutral, 20 ccm = 40,2 ccm Pmgt. ($^1/_{20}$).

Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht		In Lösung nach Reaktion		Im Niederschlag	
	K_3Feic	$FeCl_2$	Feo	Feic	Feo	Feic	$Fe^{II}:Fe^{III}$	Fec:Fe
25.	10	90	180,0	20,1	152,8	0	1,350	0,741
26.	20	80	160,0	40,2	106,8	0	1,323	0,756
27.	30	70	140,0	60,3	60,0	0	1,327	0,754
28.	40	60	120,0	80,4	12,4	0	1,336	0,748
29.	43	57	114,0	86,4	0	0	1,325	0,755
30.	45	55	110,0	90,5	0	0	1,215	0,823
31.	48	52	104,0	96,2	0	0	1,081	0,925
32.	50	50	100,0	100,5	0	2,0	0,985	1,015
33.	60	40	80,0	120,6	0	40,8	1,003	0,997
34.	70	30	60,0	140,7	0	80,4	0,995	1,005
35.	80	20	40,0	160,8	0	121,2	1,010	0,990
36.	90	10	20,0	180,9	0	161,2	1,015	0,985

Übersicht 4.

Lösung von Ferrochlorid, 0,1 n-HCl, 20 ccm = 39,4 ccm Pmgt. ($^1/_{20}$).
Lösung von Ferricyankalium, 0,1 n-HCl, 20 ccm = 40,0 ccm Pmgt. ($^1/_{20}$).

Nr.	Gemischt wurden ccm		Das entspricht		In Lösung nach Reaktion		Im Niederschlag	
	K_3Fe_{IC}	$FeCl_2$	Feo	Feic	Feo	Feic	$Fe^{II}:Fe^{III}$	Fec:Fe
37.	10	90	176,8	20,0	149,6	0	1,335	0,749
38.	20	80	157,6	40,0	104,4	0	1,330	0,750
39.	30	70	137,9	60,0	58,4	0	1,325	0,754
40.	40	60	118,2	80,0	11,6	0	1,332	0,750
41.	43	57	112,2	86,0	0	0	1,305	0,765
42.	45	55	108,4	90,0	0	0	1,204	0,830
43.	48	52	102,4	96,0	0	0	1,067	0,937
44.	50	50	98,5	100,0	0	2,0	1,051	0,951
45.	60	40	78,8	120,0	0	41,6	1,005	0,995
46.	70	30	59,1	140,0	0	81,2	1,015	0,985
47.	80	20	39,4	160,0	0	120,8	0,995	1,005
48.	90	10	19,7	180,0	0	160,0	0,985	1,015

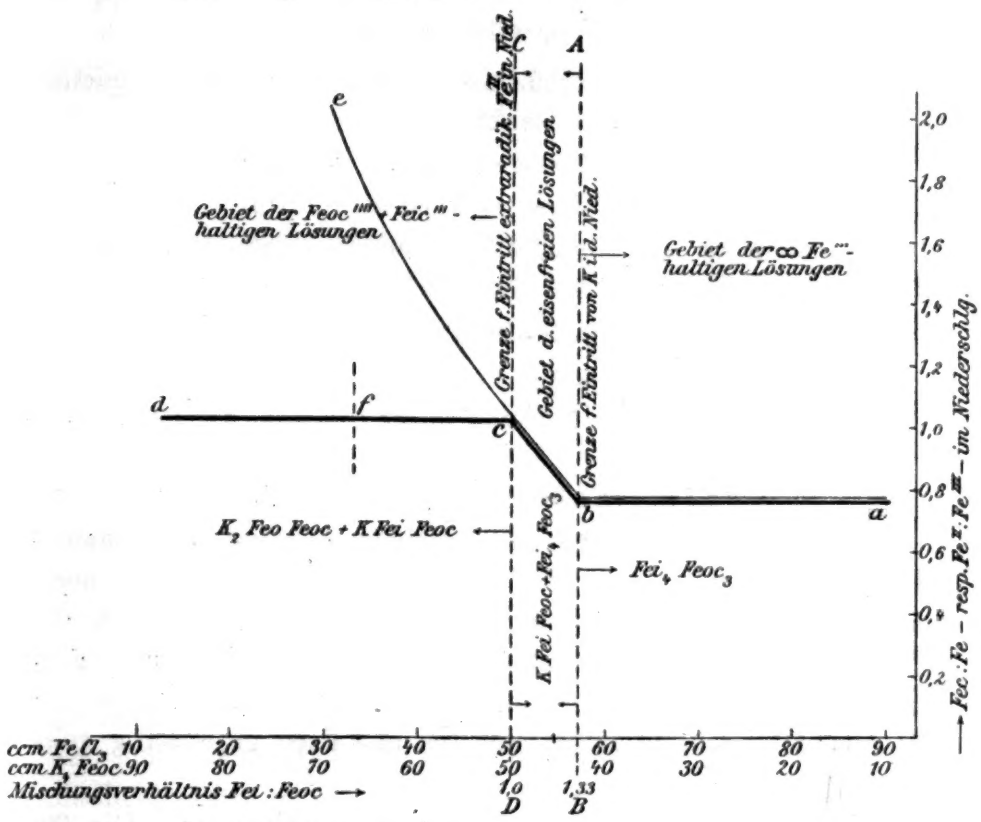
2. Die Ergebnisse sind in Koordinatensysteme eingetragen. Als Abszisse dient das Verhältnis der ccm der gemischten Lösungen, welches ziemlich genau dem Molenverhältnis von $FeCl_3:K_4Feoc$ bzw. $FeCl_2:K_3Feic$ entspricht, als Ordinate das Verhältnis $Fe^{II}:Fe^{III}$ bezw. Fec:Fe im Niederschlag. Bei der Verbindung der einzelnen sich so ergebenden Punkte entstehen zwei Kurven: eine schwach gezeichnete gibt das Verhältnis $Fe^{II}:Fe^{III}$, eine stark gezeichnete das von Fec:Fe im Niederschlag als Funktion des Mischungsverhältnisses an.

II. Besprechung der Resultate für neutrale Lösungen.

An der Hand dieser Kurven lassen sich die Dinge sehr übersichtlich darstellen. Wir betrachten zunächst die neutralen Lösungen an Hand der Figg. 1 und 2, zusammengestellt aus Übers. 1 und 3, wobei die Resultate, die sich bei der Untersuchung des Kaliumgehaltes der Niederschläge ergeben haben, (s. S 165), mit verwertet sind.

a) Ferrichlorid und Ferrocyanid (Berlinerblau).

Fig. 1. Berlinerblau.



1. Von rechts in der Figur bei *a* ausgehend, fallen beide Kurven bis *c* zusammen, während sie von da nach *d* und *e* auseinandergehen; von *a* bis *b* verlaufen sie parallel zur Abszissenachse, also bis zu einem Mischungsverhältnis $FeCl_3 : K_4Feoc = 1{,}33$, weil aus allen diesem Stück angehörenden Mischungen nach

$$4\,FeCl_3 + 3\,K_4Feoc_3 = Fei_4Feoc_3 + 12\,KCl \qquad (2$$

derselbe Körper, Fei_4Feoc_3 fällt. Für Mischungen rechts von *b*, wo das Verhältnis $FeCl_3 : K_4Feoc > 1{,}33$ ist, bleibt der Überschuß von $FeCl_3$ in Lösung. Die über den Niederschlägen aus Mischungen *a* bis *b* stehenden Lösungen enthalten also immer, außer bei *b*, Ferriion, sind jedoch frei von Feoc''''. Fei_4Feoc_3 wird mithin durch Fe''' nicht verändert.

2. Bei *b* wenden sich die Kurven nach oben bis *c*, und zwar gleichmäßig, d. h. es bleibt in den aus diesen Mischungen gebildeten Niederschlägen $Fe^{II} : Fe^{III}$ und Fec : Fe gleich und

steigt stetig von 0,75 bis 1 an. Die Niederschläge bestehen aus Gemischen oder festen Lösungen von $Fei_4Feoc_3 + KFeiFeoc$ derart, daß der Gehalt an letzterem von *b* bis *c* anwächst, bis in *c* der Körper KFeiFeoc allein vorliegt.

3. Bei Mischungsverhältnissen zwischen *b* und *c* spielen sich gleichzeitig folgende Reaktionen ab:

$$4\,FeCl_3 + 3\,K_4Feoc = Fei_4Feoc_3 + 12\,KCl, \quad (2$$

$$FeCl_3 + K_4Feoc = KFeiFeoc + 3\,KCl, \quad (5$$

in *b* 2) allein, in *c* 5) allein, dazwischen 5) in immer steigendem Umfang, je mehr sich das Gemisch c nähert.

Fei_4Feoc_3 wandelt sich also durch Feoc'''' in KFeiFeoc um:

$$Fei_4Feoc_3 + K_4Feoc = 4\,KFeiFeoc. \quad (8$$

Umgekehrt wird KFeiFeoc durch Fe''' in Fei_4Feoc_3 umgewandelt:

$$3\,KFeiFeoc + FeCl_3 = Fei_4Feoc_3 + 3\,KCl. \quad (9$$

4. In den über den Niederschlägen *b* bis *c* stehenden Lösungen befindet sich kein Eisen, weder als einfaches noch als komplexes Ion. Es folgt daraus im speziellen, daß die Reaktionen 8) und 9) vollständig verlaufen. Mischt man also $FeCl_3$ und K_4Feoc in den durch die Punkte *b* und *c* begrenzten Molverhältnissen, so fällen sich Fei und Feoc gegenseitig vollständig.

5. Links von *c* gehen die Kurven auseinander. Die für Fec : Fe läuft wieder parallel zur Abszissenachse, die für $Fe^{II}:Fe^{III}$ steigt logarithmisch an. (Es sind hier nicht alle Bestimmungen eingetragen, s. Fig. 3). Aus Mischungen links von c entstehen mithin Niederschläge, in denen Fec : Fe immer = 1 ist. $Fe^{II}:Fe^{III}$ aber steigt über 1 um so mehr an, je mehr sich die Mischung von c nach links entfernt. Es fallen hier Gemische oder feste Lösungen von $KFeiFeoc + K_2FeoFeoc$, indem sich gleichzeitig die Reaktionen

$$FeCl_3 + K_4Feoc = KFeiFeoc + 3\,KCl \text{ und} \quad (5$$

$$FeCl_3 + 2\,K_4Feoc = K_2FeoFeoc + K_3Feic + 3\,KCl \quad (10$$

abspielen; in c 5) allein. Je mehr wir uns mit der Mischung von c nach links entfernen, um so mehr tritt 10) in den Vordergrund.

KFeiFeoc wird also durch $Feoc^{III}$ nach

$$KFeiFeoc + K_4Feoc = K_2FeoFeoc + K_3Feic \quad (11$$

umgewandelt. Über den Niederschlägen links von c befindet sich also $Feic'''$ in Lösung.

6. Wenn die Reaktion 11) vollständig verliefe, so dürfte in den Lösungen über den Niederschlägen kein $Feoc''''$ vorhanden sein, wenn Mischungen zwischen c und f genommen werden, d. h. bis zu einem Mischungsverhältnis $FeCl_3 : K_4Feoc = 1:2$. Da dieses aber der Fall ist, so muß die Reaktion umkehrbar sein.

Für die umkehrbare Reaktion

$$KFeiFeoc + 4K_4Feoc \rightleftharpoons K_2FeoFeoc + K_3Feic$$

fordert das Gesetz der Massenwirkung

$$\frac{[K_4Feoc]}{[K_3Feic]} = \text{konstant.}$$

Diese Forderung ist nicht erfüllt (s. Übersicht 6), vielmehr steigt dieses Verhältnis um so mehr, je mehr man sich von c nach links entfernt und es zeigt sich ein Parallelgehen mit $Fe^{II} : Fe^{III}$ im Niederschlag.

Der Grund für die Umwandlung

$$KFeiFeoc + K_4Feoc \longrightarrow K_2FeoFeoc + K_3Feic \qquad (11$$

ist folgender. Die über dem Körper KFeiFeoc (der allein sich nur aus einem Gemisch der Zusammensetzung c bildet) befindliche Lösung enthält gewisse, wenn auch kleine Mengen Fe''' und $Feoc''''$, die sich bis zum Gleichgewicht

$$Fe''' + Feoc'''' \rightleftharpoons Fe'' + Feic'''$$

umsetzen. Ist dieses eingetreten, dann gilt

E) $$[K^{\cdot}].[Fe'''].[Feoc''''] = c_1$$

$$\frac{[Fe'''].[Feoc'''']}{[Fe''].[Feic''']} \text{ oder } \frac{[K^{\cdot}].[Fe'''].[Feoc'''']}{[K^{\cdot}].[Fe''].[Feic''']} = c_2. \qquad (F$$

Erhöht man nach und nach durch K_4Feoc-zusatz $[K^{\cdot}]$ und $[Feoc'''']$, so wird zunächst $[Fe''']$ kleiner werden, das Produkt $[K^{\cdot}].[Fe'''].[Feoc'''']$ wird indessen konstant bleiben, indem weiter KFeiFeoc ausfällt. Es muß dann auch $[K^{\cdot}].[Fe''].[Feic'''']$ konstant bleiben. Dagegen wächst das Produkt $[K^{\cdot}]^2.[Fe''].[Feoc'''']$ bis zu der obersten Grenze, nach deren Überschreitung $K_2FeoFeoc$ ausfällt. Tritt dieses ein, so verkleinert sich $[K^{\cdot}].[Fe''].[Feic''']$, das Gleichgewicht F.) wird gestört und stellt sich dadurch wieder her, daß Fe''' und $Feoc''''$ zu Fe'' und $Feic'''$ reagieren.

Dadurch wird aber Gleichgewicht E gestört, d. h. $[K^{\cdot}].[Fe^{\cdot\cdot\cdot}].[Feoc^{\prime\prime\prime\prime}]$ verkleinert und sucht sich wieder herzustellen, indem sich KFeiFeoc löst usw., so daß auf diese Weise eine Umwandlung von KFeiFeoc in K_2FeoFeoc stattfinden muß.

7. Daß die Einwirkung von K_4Feoc auf KFeiFeoc nicht etwa nach

$$2\,KFeiFeoc + K_4Feoc = Feo_2Feoc + 2\,K_3Feic$$

verläuft, folgt daraus, daß

a) Feo_2Feoc nur bei Abwesenheit von Kaliumion entsteht[1]),

b) das Verhältnis des extraradikalen zum intraradikalen Eisen = 1 gefunden wird, was nicht der Fall sein könnte, wenn Gemische von KFeiFeoc + Feo_2Feoc vorliegen würden und

c) aus den Kaliumbestimmungen S. 165.

8. Wenn wir durch die Punkte b und c Parallelen zur Ordinatenachse ziehen, *AB* und *CD*, so liegt rechts von *AB* das Gebiet des einheitlichen Körpers Fei_4Feoc_3 und das der $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-haltigen Lösungen, zwischen *AB* und *CD* das Gebiet der Mischungen oder festen Lösungen von Fei_4Feoc + KFeiFeoc und das der eisenfreien Lösungen, links von *CD* das Gebiet der Mischungen oder festen Lösungen von KFeiFeoc + K_2FeoFeoc und das der $Feoc^{\prime\prime\prime\prime}$ + $Feic^{\prime\prime\prime}$-haltigen Lösungen.

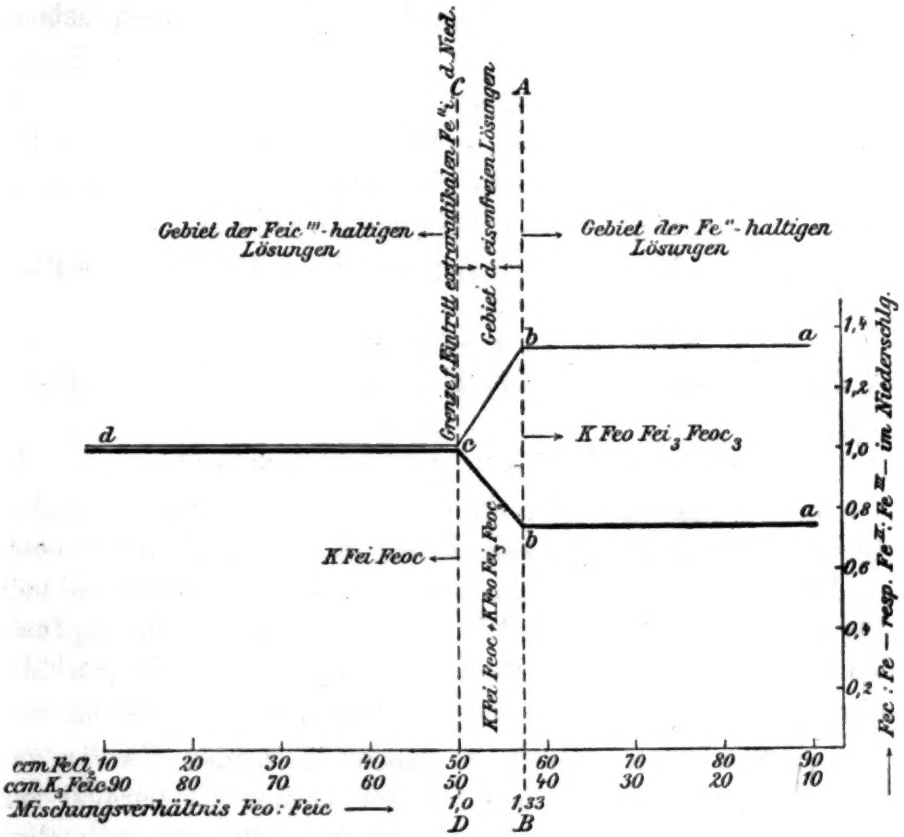
Ferner liegt rechts von *AB* das Gebiet der kaliumfreien, links das der kaliumhaltigen Niederschläge, links von *CD* das Gebiet der Niederschläge, die extraradikales Ferroeisen enthalten, rechts das derjenigen, die frei davon sind. Es ist daher wahrscheinlich, daß *CD* die Grenze zwischen beständigen und unbeständigem Blau (gegen Luftsauerstoff) bildet. *AB* stellt weiter wahrscheinlich die Grenze zwischen löslichem und unlöslichem Blau dar. Ob indessen die Niederschläge links von *AB* vollständig oder nur teilweise löslich sind, muß noch dahingestellt bleiben. Es handelt sich ja in diesem Gebiete um keine einheitlichen Körper, sondern um Gemische von KFeiFeoc + K_2FeoFeoc bzw. KFeiFeoc + Fei_4Feoc_3. Die K_2FeoFeoc und Fei_4Feoc_3 sind an sich nicht löslich. Wären sie es im Gemisch mit KFeiFeoc, so dürfte dies jedenfalls auf die Bildung fester Lösungen zurückzuführen sein.

---

[1]) nach eigenen Versuchen.

b) Ferrochlorid und Ferricyanid (Turnbullsblau).

Fig. 2. Turnbullsblau.



1. Von rechts in der Figur 2 bei *a* ausgehend, verlaufen die beiden Kurven bis *b* parallel zur Abszissenachse bis zu einem Mischungsverhältnis $FeCl_2 : K_3Feic = 4:3 = 1{,}33$. Sie fallen indessen nicht, wie beim Berlinerblau, zusammen, weil in dem aus solchen Mischungen fallenden Körper $KFeoFei_3Feoc_3$ $Fe^{II} : Fe^{III} = 1{,}33$, $Fec : Fe = 0{,}75$ ist. Es handelt sich hier um die Reaktion

$$3\,K_3Feic + 4\,FeCl_2 = KFeoFei_3Feoc_3 + 8\,KCl, \qquad (4$$

welche mindestens $4\,FeCl_2$ auf $3K_3Feic$ verlangt. Bei Mischungen rechts von *b*, wo mehr $FeCl_2$ vorhanden ist, bleibt der Überschuß in der Lösung, ein Zeichen dafür, daß $KFeoFei_3Feoc_3$ durch $Fe^{\cdot\cdot}$ nicht verändert wird.

2. Bei *b* ändern die Kurven ihre Richtung; sie nähern sich und treffen bei *c* zusammen, d. h. es fällt im Niederschlag

$Fe^{II}:Fe^{III}$ von 1,33 auf 1, es steigt Fec:Fe von 0,75 auf 1, weil die aus solchen Gemischen entstehenden Niederschläge Gemische oder feste Lösungen von $KFeoFei_3Feoc_3 + KFeiFeoc$ sind. In Mischungen zwischen *b* und *c* spielen sich nebeneinander die Reaktionen

$$3K_3Feic + 4FeCl_3 = KFeoFei_3Feoc_3 + 8KCl \quad (4$$

und

$$K_3Feic + FeCl_2 = KFeiFeoc + 2KCl \quad (12$$

ab, in *b* 4) allein, nach links gehend 12) in steigendem, 4) in fallendem Umfang, bis in *c* 12) allein stattfindet.

$KFeoFei_3Feoc_3$ wandelt sich also durch Feic‴ in KFeiFeoc um nach

$$KFeoFei_3Feoc_3 + K_3Feic = 4KFeiFeoc. \quad (13$$

Andererseits wandelt sich KFeiFeoc durch Fe·· in $KFeoFei_3Feoc_3$ um nach

$$3KFeiFeoc + FeCl_2 = KFeoFei_3Feoc_3 + 2KCl. \quad (14$$

3. In den über den Niederschlägen *b* bis *c* stehenden Lösungen befindet sich kein Eisen, weder als einfaches noch als komplexes Ion. Es folgt daraus, daß die Reaktionen 13) und 14) vollständig verlaufen. Mischt man also $FeCl_2$ und K_3Feic-lösungen in den durch die Punkte *b* und *c* begrenzten Molverhältnissen, so fällen sich Feo und Feic gegenseitig vollständig aus.

4. Von *c* an nach links fallen die beiden Kurven zusammen und verlaufen in Höhe der Ordinate 1 parallel zur Abszissenachse, d. h. aus den Mischungen links von *c* entstehen Niederschläge, in denen $Fe^{II}:Fe^{III}$ und Fec:Fe stets gleich 1 ist. Es handelt sich um den einheitlichen Körper KFeiFeoc, entstanden nach

$$K_3Feic + FeCl_2 = KFeiFeoc + 2KCl. \quad (12$$

Dieser bildet sich also in jedem Falle, wo $K_3Feic:FeCl_2 = >1$ ist. Der Überschuß an K_3Feic über $FeCl_2$ bleibt in der Lösung, ein Zeichen dafür, daß KFeiFeoc durch Feic‴ nicht verändert wird.

5. Sämtliche Niederschläge, welche aus Ferrosalz und Ferricyankalium erzeugt werden, also sämtliche als Turnbullsblau bezeichneten Körper, enthalten danach Kalium als zur Konstitution gehörig, während die Berlinerblau nur dann kaliumhaltig sind, wenn K_4Feoc und $FeCl_3$ in einem Molverhältnis $> {}^3/_4$ gemischt werden.

6. Während der einheitliche Körper KFeiFeoc (allein) aus Lösungen von $FeCl_3$ und K_4Feoc nur dann entsteht, wenn das Molverhältnis der beiden genau 1 ist, bildet er sich aus $FeCl_2$ und K_3Feic in der ganzen Reihe von Mischungen, in denen das Molverhältnis $K_3Feic : FeCl_2 = > 1$ ist.

Diese Tatsache ist nach den bisher gefundenen Resultaten selbstverständlich. KFeiFeoc wird sowohl durch Fe··· als auch durch Feoc'''' umgewandelt (in Fei_4Feoc_3 bzw. $K_2FeoFeoc$). Mischt man also $FeCl_3$ und K_4Feoc nicht gerade in äquimolekularen Mengen, so wird man stets einen Überschuß des einen oder anderen haben und die durch dieselben erzeugten Umwandlungsprodukte neben KFeiFeoc bekommen. Beim Mischen von Fe·· und Feic''' dagegen werden, da diese sich umwandeln in Fe··· und Feoc'''', und dies nur mit äquimolekularen Mengen geschehen kann, bei beliebigem Molverhältnis Verhältnisse geschaffen, unter denen Fe···· und Feoc'''' auch in äquimolekularen Mengen zur Reaktion gelangen. Freilich wird, je nachdem man einen Überschuß von Fe·· oder Feic''' anwendet, das gebildete KFeiFeoc der Einwirkung dieses überschüssigen Stoffes ausgesetzt sein. Ein Überschuß von Fe·· führt daher zur Umwandlung in $KFeoFei_3Feoc_3$, ein solcher von Feic''' aber läßt KFeiFeoc intakt, weshalb auch dieser Körper nicht nur aus einem einzigen Lösungsgemisch, sondern aus allen mit überschüssigem Feic''' sich bildet.

7. Wenn wir wieder durch die Punkte *b* und *c* die Parallelen *AB* und *CD* zur Ordinatenachse ziehen, so befindet sich rechts von *AB* das Gebiet des einheitlichen Körpers $KFeoFei_3Feoc_3$ und das der Fe···-haltigen Lösungen, zwischen *AB* undb *BC* das Gebiet der Gemische oder festen Lösungen von $KFeoFei_3Feoc_3 + KFeiFeoc$ und das der eisenfreien Lösungen, links von *CD* das Gebiet des einheitlichen Körpers KFeiFeoc und der Feic'''-haltigen Lösungen.

Ob *AB* die Grenze bildet zwischen löslichem und unlöslichem Blau, ist noch zu untersuchen. Es ist möglich, daß vollständige Löslichkeit erst links von *CD* vorliegt, da es sich dort um den einheitlichen Körper KFeiFeoc handelt, daß aber inzwischen *AB* und *CD*, dem Gebiet der Gemische von $KFeiFeoc + KFeoFei_3Feoc_3$, die Löslichkeit nur eine teilweise

ist, sofern nicht Bildung fester Lösung eingetreten ist, die sich ganz anders verhalten kann, wie die isolierten Komponenten.

Rechts von *CD* liegen ferner diejenigen Niederschläge, welche extraradikales Ferroeisen enthalten. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß *CD* die Grenze für die Beständigkeit der Niederschläge insofern bildet, als die rechts davon liegenden durch Luftsauerstoff veränderlich sind. Tatsächlich ist ja auch aus den Untersuchungen von Hofmann zu schließen, daß das primär gebildete unlösliche Turnbullblau sich beim Auswaschen durch Zutritt der Luft in unlösliches Berlinerblau, Fei_4Feoc_3, umwandelt.

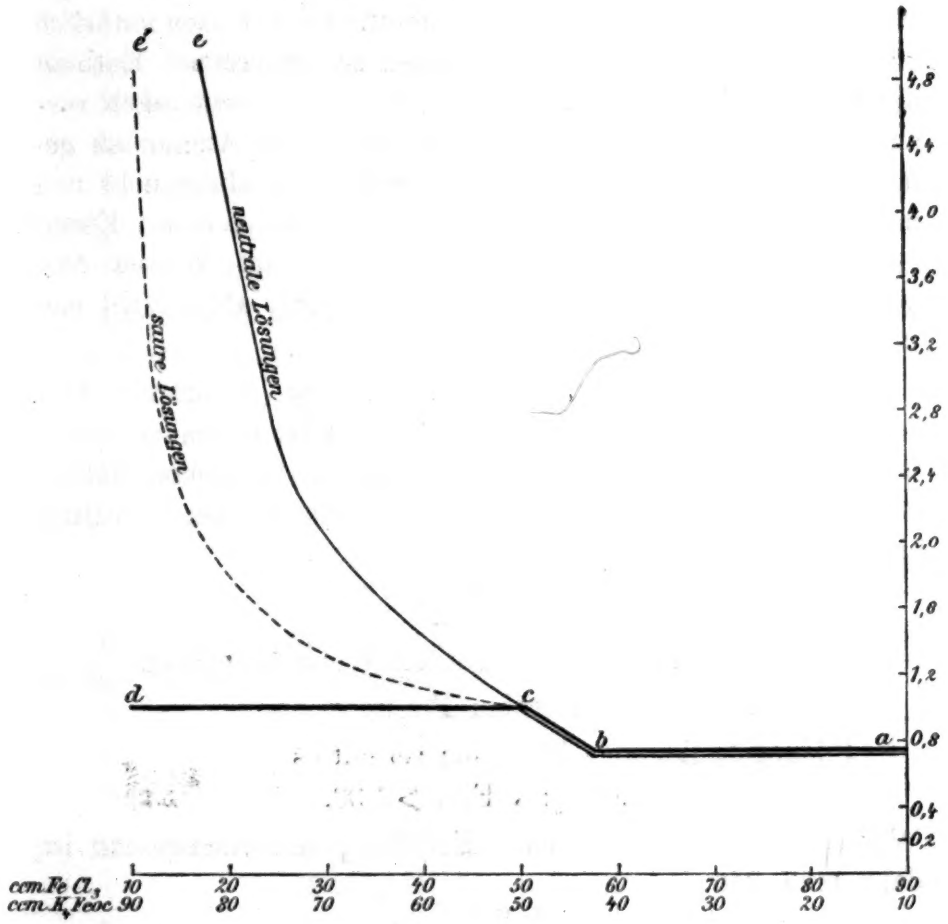
III. Besprechung der Resultate mit 0,1 n-sauren Lösungen.

1. Was die Resultate mit 0,1 n-sauren Lösungen, die in den Tabellen 7 und 9 zusammengestellt sind, anbetrifft, so stimmen dieselben mit denen in neutralen Lösungen fast vollständig überein. Nur diejenigen Niederschläge, welche einem Mischungsverhältnis $FeCl_3 : K_4Feoc < 1{,}0$ entsprechen, differieren bezüglich des gefundenen Verhältnisses $Fe^{II} : Fe^{III}$ im Niederschlag gegen die neutralen Lösungen. Es zeigt sich das am deutlichsten in der graphischen Darstellung, Fig. 3, bei welcher wie oben $Fe^{II} : Fe^{III}$ und Fec:Fe als Funktion des Mischungsverhältnisses $FeCl_3 : K_4Feoc$ dargestellt ist. Die Ordinaten sind hier gegen Figg. 1 und 2 um die Hälfte verkleinert. Die ausgezogene Kurve $c-e$ gilt für neutrale, die punktierte $c-e'$ für saure Lösungen (s. Fig. 3, S. 164).

2. Worauf dieser Unterschied beruht, läßt sich zurzeit nicht mit Sicherheit angeben. Wahrscheinlich hängt er damit zusammen, daß Lösungen von K_4Feoc an sich schon bei längerem Stehen durch Säuren zersetzt werden.

3. Trotz dieser Differenz kann man aus der sonstigen Übereinstimmung schließen, daß aus den verwendeten schwach sauren Lösungen Niederschläge analoger Zusammensetzung fallen, wie aus neutralen. Nur ist aus der Bestimmung von $Fe^{II} : Fe^{III}$ und Fec:Fe noch nicht zu ersehen, inwieweit hier Kalium durch Wasserstoff ersetzt wird. Hierüber werden voraussichtlich in Aussicht genommene Versuche mit H_4Feoc und H_3Feic Aufschluß bringen.

Fig. 3. Berlinerblau.



IV. Bestimmung des Kaliums in den Niederschlägen aus neutraler Lösung.

1. Wir haben bis jetzt lediglich aus dem Verhältnis $Fe^{II}:Fe^{III}$ und Fec:Fe in den Niederschlägen auf einen bestimmten Gehalt an Kalium in diesen geschlossen. Der direkte Beweis für denselben wird durch die folgenden Versuche erbracht. Es wurde auch bei diesen wieder die bisher befolgte, indirekte Untersuchungsmethode angewendet, indem der Kaliumgehalt der über dem Niederschlag verbleibenden Lösung bestimmt wurde. Da das vor dessen Bildung in Lösung vorhandene Kalium aus dem Volumen der bezüglich des Kaliumgehaltes untersuchten K_4Feoc- bzw. K_3Feic-lösung bekannt war, konnte das in den Niederschlag gegangene berechnet werden.

Das Kalium in einem gegebenen Volumen Lösung wurde stets gravimetrisch als K_2SO_4 bestimmt. Es war dazu natürlich nötig, zuvor das event. gelöste Eisen zu entfernen. Enthielt die Lösung $FeCl_2$ oder $FeCl_3$, so wurde — event. nach vorangehender Oxydation des Ferroeisens — mit Ammoniak gefällt, filtriert, eingedampft, mit Schwefelsäure abgeraucht und mit Ammoncarbonat geglüht. Enthielt die Lösung Eisencyanide, so wurde eingedampft, geglüht, mit Wasser aufgenommen, filtriert, eingedampft, mit H_2SO_4 abgeraucht und mit Ammoncarbonat geglüht.

2. Die in den folgenden Tabellen unter „theoretisch ververlangt" stehenden Zahlen für das Verhältnis: Gramme Kalium in Lösung vor Bildung des Niederschlages zu Grammen Kalium in Lösung nach Bildung des Niederschlages, welches Verhältnis abgekürzt durch

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}}$$

bezeichnet wird, wurden in folgender Weise berechnet.

I. Unlösliches Berlinerblau Fei_4Feoc_3.

Bildungsbedingung: Mischungsverhältnis

$$FeCl_3 : K_4Feoc > 1{,}33.$$

Wenn der Niederschlag nach Fei_4Feoc_3 zusammengesetzt ist, dann muß sein

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = 1.$$

II. Lösliches Berlinerblau.

A. $Fei_4Feoc_3 + KFeiFeoc$.

Bildungsbedingung: Mischungsverhältnis

$FeCl_3 : K_4Feoc$ zwischen 1,33 und 1,0.

In dem Gemisch befanden sich vor Bildung des Niederschlages auf 1 Fec = 4 K (entspr. K_4Feoc).

Ist der gebildete Niederschlag der einheitliche Körper KFeiFeoc, dann kommt in ihm auf 1 Fec = 1 K. Es müßte dann, da alles Fec von ihm aufgenommen wird, sein:

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = \frac{4}{4-1} = 1{,}33.$$

Handelt es sich aber, wie angenommen, um Gemische von $KFeiFeoc + Fei_4Feoc_3$, dann muß sein:

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = < 1{,}33 \text{ und } > 1{,}0.$$

B. $K_2FeoFeoc + K.FeiFeoc$.

Bildungsbedingung: Mischungsverhältnis

$$FeCl_3 : K_4Feoc < 1{,}0.$$

In dem Gemisch befanden sich vor Bildung des Niederschlages bei einem Mischungsverhältnis $FeCl:K_4Feoc = x$ auf 1 Mol Fe = $4/x$ Mole K.

Bildet sich nur KFeiFeoc, in dem auf 1 Fe = 1 K kommt, dann muß, da alles Fe in den Niederschlag geht, sein:

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = \frac{4/x}{4/x - 1} = \frac{4}{4 - x}.$$

Bildet sich nur $K_2FeoFeoc$, in dem auf 1 Fe = 2 K kommen, dann muß sein:

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = \frac{4/x}{4/x - 2} = \frac{2}{2 - x}.$$

Da ein Gemisch von $KFeiFeoc + K_2FeoFeoc$ vorliegen soll, so wird theoretisch verlangt

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = < \frac{4}{4 - x} \text{ und } > \frac{2}{2 - x}.$$

III. Unlösliches Turnbullsblau $KFeoFei_3Feoc_3$.

Bildungsbedingung: Mischungsverhältnis

$$FeCl_2 : K_3Feic = > 1{,}33.$$

In dem Gemisch befanden sich vor Bildung des Niederschlages auf 3 Fec = 9 K (entspr. K_3Feic).

Ist der Niederschlag, wie angenommen, nach $KFeoFei_3Feoc_3$ zusammengesetzt, dann kommt in ihm auf 3 Fec = 1 K. Da alles Fec in den Niederschlag geht, müßte sein:

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = \frac{9}{9 - 1} = 1{,}125.$$

IV. Lösliches Turnbullsblau.

A. $KFeoFei_3Feoc_3 + KFeiFeoc$.

In dem Gemisch befanden sich vor Bildung des Niederschlages auf 1 Fec = 3 K. Bildet sich ausschließlich KFeiFeoc, in dem auf 1 Fec = 1 K kommt, so mus sein, da alles Fec in den Niederschlag geht:

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = \frac{3}{3 - 1} = 1{,}50,$$

während bei ausschließlicher Bildung von $KFeoFei_3Feoc_3$ (s. o.) für dieses Verhältnis 1,125 erwartet wird.

Liegen, wie angenommen, Gemische von $KFeiFeoc + KFeoFei_3Feoc_3$ vor, so muß sein:

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = < 1{,}50 \text{ und } > 1{,}125.$$

B. KFeiFeoc.

Bildungsbedingung: Mischungsverhältnis

$$FeCl_3 : K_3Feic = < 1{,}0.$$

In dem Gemisch befanden sich vor Bildung des Niederschlages bei einem Mischungsverhältnis $FeCl_2 : K_3Feic = x$ auf 1 Mol Fe = 3/x Mole K.

Entsteht, wie angenommen, ausschließlich KFeiFeoc, in dem auf 1 Fe = 1 K kommt, so muß sein:

$$\frac{K \text{ vor}}{K \text{ nach}} = \frac{3/x}{3/x - 1} = \frac{3}{3 - x}.$$

Übersicht 5.

Kalium im Berlinerblau.

Nr.	Gemischt wurden ccm $FeCl_3$	ccm K_4Feoc	Mischungsverhältnis $FeCl_3 : K_4Feoc$ x	In Lösung g Kalium vor Bildung 1.	nach des Nied. 2.	1 : 2	Theoretisch verlangt für 1 : 2	
49.	60	40	1,492	0,6108	0,6120	0,998	Fei_4Feoc_3	1,0
50.	55	45	1,21	0,7006	0,6296	1,111	Fei_4Feoc_3 + KFeiFeoc	<1,33>1,0
51.	55	45	1,22	0,6885	0,6676	1,031	„	„
52.	40	60	0,663	0,9180	0,7616	1,205	KFeiFeoc + $K_2FeoFeoc$	<1,495>1,198
53.	30	70	0,426	1,0710	0,9276	1,16	„	<1,272>1,119
54.	20	80	0,25	2,2240	1,1096	1,103	„	<1,142>1,066

Übersicht 6.

Kalium im Turnbullsblau.

Nr.	Gemischt wurden ccm $FeCl_2$	ccm K_3Feic	Mischungsverhältnis $FeCl_2 : K_3Feic$ x	In Lösung g Kalium vor Bildung 1.	nach des Nied. 2.	1 : 2	Theoretisch verlangt für 1 : 2	
55.	70	30	2,39	0,3060	0,2712	1,128	$KFeoFei_3Feoc_3$	1,125
56.	60	40	1,507	0,4080	0,3608	1,130	„	„
57.	55	45	1,228	0,4590	0,4032	1,138	$KFeoFei_3Feoc_3$ + $KFeiFeoc$	<1,5> 1,125
58.	40	60	0,67	0,6120	0,4780	1,28	$KFeiFeoc$	1,287
59.	30	70	0,43	0,7140	0,6156	1,16		1,167

Das Mischungsverhältnis $FeCl_3 : K_4Feoc$ (s. Übers. 5) bzw. $FeCl_2 : K_3Feic$ (s. Übers. 6), mit x bezeichnet, ist natürlich das Verhältnis der zur Reaktion gelangenden Mole dieser Stoffe. Es ergibt sich aus der Anzahl der zur Mischung verwendeten ccm der Lösungen unter Berücksichtigung von deren Titer gegen Permanganat, der hier der Kürze halber nicht erst angeführt ist.

3. Die Resultate zeigen, daß die Kaliumbestimmungen die Folgerungen bestätigen, die bezüglich der Zusammensetzung der Niederschläge aus den Bestimmungen der Verhältnisse $Fe^{II} : Fe^{III}$ bzw. Fec : Fe gemacht wurden. Die ersteren sind naturgemäß, da gravimetrisch und umständlich, größeren Ungenauigkeiten ausgesetzt, als die letzteren, einfachen titrimetrischen.

V. Zusammenfassung.

Eine Zusammenfassung unserer Resultate ist in den Figg. 1 und 2 enthalten. Aus denselben kann man leicht die Zusammensetzung der Niederschläge ablesen, welche bei den verschiedensten Mischungsverhältnissen von $FeCl_3$ und K_4Feoc bzw. $FeCl_2$ und K_3Feic gebildet werden, sofern nur letzteres bekannt ist. Es mag nur hier noch besonders darauf hingewiesen werden, daß die bisher gegebenen Vorschriften zur

Herstellung der blauen Eisencyanverbindungen im allgemeinen zu keinen einheitlichen Körpern, sondern zu Gemischen verschiedener Zusammensetzung führen, und daß darin das hier und da beobachtete verschiedene Aussehen und Verhalten begründet sein kann. Ob freilich die chemische Zusammensetzung hierfür allein verantwortlich gemacht werden darf, erscheint fraglich. Bei der teilweise kolloidalen Natur der in Rede stehenden Stoffe dürften möglicherweise noch andere Umstände mitwirken, welche mehr auf der physikalischen Seite liegen.

Über einen event. Wassergehalt des Berlinerblau und Turnbullsblau kann unsere Untersuchung keinen Aufschluß geben. Daß ein solcher vorhanden ist, darf aus früheren Mitteilungen anderer angenommen werden. Ob es sich aber dabei um Konstitutions-, Kristall- oder Adsorptionswasser handelt, kann als noch nicht festgestellt gelten.

Schließlich sei noch bemerkt, daß unsere Resultate streng genommen nur für Lösungen der von uns verwendeten Konzentration Gültigkeit haben.

Stuttgart, im April 1909.

Über Ferroferrocyanide;

von

Erich Müller und W. Treadwell.

Gelegentlich einer Untersuchung über Berlinerblau und Turnbullsblau, deren erste Ergebnisse in dieser Zeitschrift[1]) mitgeteilt wurden, ergab sich das Bedürfnis, die Bildungsbedingungen der Ferroferrocyanide zu kennen. Die hierüber bereits vorliegenden Angaben widersprechen vielfach einander.

1. Bekanntlich entsteht beim Vermischen wäßriger Lösungen von Ferrochlorid bzw. Ferrosulfat und Ferrocyankalium ein weißer, unter dem Einfluß der Luft rasch blau werdender

[1]) Erich Müller u. Theophil Stanisch, dies. Journ. [2] 79, 81 und voraufgehende Mitteilung.

Niederschlag. Nach Graham-Otto[1]) ist derselbe nicht $Fe^{II}_2Fe^{II}(CN)_6$, sondern stets kaliumhaltig, und zwar verschieden zusammengesetzt, je nach dem Verhältnis, in dem man Ferrocyankalium und Eisenoxydulsalz zusammenbringt.

„Gay-Lussac gab ihm die Formel $4KCN, 2Fe(CN)_2$. Liebig dagegen $2KCN.5Fe(CN)_2$ oder $K_2Fe^{II}_3[Fe^{II}(CN)_6]_2$. Unter Umständen soll er nach $K_2Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6$ zusammengesetzt sein. Aschoff[2]) erhielt durch Vermischen einer Lösung von 1688 Teilen $K_4Fe(CN)_6$ mit einer Lösung von 1390 Teilen $FeSO_4$, indem von beiden Seiten nichts in Lösung blieb, einen Niederschlag, welcher nach $K_6Fe^{II}_5[Fe^{II}(CN)_6]_4$ zusammengesetzt war."

Treadwell[3]) gibt in seinem Lehrbuch an, daß je nachdem ein oder zwei Moleküle Ferrosalz auf ein Molekül Ferrocyankalium reagiert,

$$K_2Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6 \text{ oder } Fe^{II}_2Fe^{II}(CN)_6$$

entsteht.

2. Beim Erhitzen einer wäßrigen Lösung von Ferrocyankalium mit verdünnter Säure entweicht Blausäure und es entsteht gleichzeitig ein Niederschlag, der „Blausäurerückstand". Über diesen stimmen die Angaben dahin überein, daß er nach $K_2Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6$ zusammengesetzt ist.[4]) Hofmann, Heine und Höchtlen nehmen nur noch eine besondere Konstitution an: $K_2\overline{Fe^{II}(CN)_6}\overline{Fe^{II}_2}\overline{Fe^{II}(CN)_6}\overline{K_2}$.

3. Beim Kochen einer wäßrigen Lösung der reinen Ferrocyanwasserstoffsäure entweicht ebenfalls Blausäure und es hinterbleibt eine weiße Verbindung, über deren Zusammensetzung die Angaben wiederum differieren.

Während Possselt[5]), Aschoff[6]) und Browning[7]) für dieselbe die Zusammensetzung $Fe^{II}(CN)_2$, also $Fe^{II}_2Fe^{II}(CN)_6$

---

[1]) Graham-Otto, Lehrbuch d. anorg. Chem. IV, 1, S. 694.

[2]) Arch. Pharm. 156, 257.

[3]) Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chem. I, 6. Aufl., S. 104.

[4]) Graham-Otto, Lehrb. d. anorg. Chem. IV, 1, S. 693; Erlenmeyer, Lehrb. d. organ. Chem., S. 154; Hofmann, Heine u. Höchtlen, Ann. Chem. 337, 24.

[5]) Ann. Chem. 42, 166.

[6]) Arch. Pharm. (N. F.) 106, 269; s. a. Erlenmeyer, Lehrb. der organ. Chem. S. 154.

[7]) Browning, Soc. 77, 1233; Dammer, Handb. 4, S. 786/87.

fanden, kommt ihr nach Carius und Reimann[1]) und Hofmann die Formel[2])

$H_2Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6$ zu (bzw. $H_2Fe(CN)_6{=}Fe^{II}{=}Fe(CN)_6H_2$).

Wenn die Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure schwefelsaures Kalium enthält, so entsteht nach Aschoff

$K_2Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6$.

Um die Widersprüche aufzuklären, stellten wir eigene Versuche an, in der Hoffnung durch die indirekte Untersuchungsmethode, welche bei der zitierten Mitteilung über Berlinerblau und Turnbullsblau Anwendung fand, zu übersichtlichen Resultaten zu gelangen. Diese Methode, bei der ja die zu untersuchenden Verbindungen nicht isoliert zu werden brauchen, erschien hier bei den in Betracht kommenden, so leicht oxydabeln Körpern ganz besonders angebracht.

Wir werden uns auch im folgenden der dort benutzten abgekürzten Bezeichnungsweise bedienen, also für Fe^{II} schreiben: Feo, für $Fe^{II}(CN)_6$: Feoc.

I. Ferroferrocyanide, entstanden beim Zusammentreffen von Ferroion und Ferrocyanion in wäßriger Lösung.

A. Ferrochlorid und Ferrocyankalium.

Herstellung der Lösungen: Ferrochlorid von Kahlbaum wurde in ausgekochtem Wasser gelöst und mit ferrum reductum so lange geschüttelt, bis kein Ferrieisen mehr nachzuweisen war. Ferrocyankalium wurde zweimal umkristallisiert und in der gewünschten Menge ausgekochten Wassers gelöst. Die Lösungen wurden je in eine größere Flasche gefüllt und über Wasserstoff aufbewahrt. Sie konnten, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen, direkt in Titrierbüretten übergeführt werden. Nachdem ihr Gehalt mit einer etwa 0,1 normalen Permanganatlösung festgestellt war, wurden genau gemessene Volumina in Standzylindern zusammengebracht. Um auch hierbei die Luft möglichst auszuschließen, waren die Zylinder mit einem Gummistopfen mit drei Bohrungen verschlossen; durch die eine wurde

[1]) Ann. Chem. 113, 39.

[2]) Ann. Chem. 337, 25; 352, 56 u. 65.

Kohlensäure eingeleitet, dann durch die zweite die Spitze der Ausflußbürette gesteckt und die Lösung einfließen gelassen. Die dritte war mit einem zur Kapillare ausgezogenen Glasrohr verschlossen. Nach beendigter Füllung wurde rasch durch einen massiven Gummistopfen verschlossen, tüchtig geschüttelt und nach hinreichendem Absetzen ein bestimmtes Volumen der überstehenden Lösung, die entweder nur Ferrochlorid oder nur Ferrocyanid enthalten konnte, mit derselben Permanganatlösung titriert. In welcher Weise das Ergebnis zur Ermittelung der Zusammensetzung des Niederschlages verwertet werden kann, zeigt folgendes Beispiel.

25 ccm einer Ferrochloridlösung brauchten 18,23 ccm $^1/_{10}$ n-Permanganat, 25 ccm einer Ferrocyankaliumlösung 18,16 ccm $^1/_{10}$ Permanganat. Es wurden gemischt 70 ccm Ferrochlorid und 130 ccm K_4Feoc. Nach dem Absitzen des Niederschlages enthielt die klare, über demselben befindliche Lösung kein Ferrochlorid, sondern nur Ferrocyanid. 25 ccm derselben brauchten 6,25 ccm $^1/_{10}$ Permanganat. Drückt man die Anzahl der zur Mischung benutzten Mole $FeCl_2$ und K_4Feoc in ccm der Permanganatlösung aus, so wurden verwendet

$$\frac{70 \times 18{,}23}{25} = 51{,}04\ FeCl_2 \text{ und } \frac{130 \times 18{,}16}{25} = 94{,}43\ K_4Feoc.$$

Da alles Fe des $FeCl_2$ in den Niederschlag ging, so sind in demselben 51,03 extraradikales Eisen. Nach Bildung des Niederschlages befanden sich in 200 ccm Lösung noch

$$\frac{200 \times 6{,}25}{25} = 50{,}0\ K_4Feoc,$$

also sind 94,4—50,0 = 44,4 Feoc in den Niederschlag gegangen. In demselben ist mithin das Verhältnis von Feo:Feoc, bzw. dasjenige von extraradikalem zum intraradikalen Eisen = 51,03:44,4 = 1,15.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt, welche auf diese Weise erhalten wurden bei verschiedenem Mischungsverhältnis $FeCl_2:K_4Feoc$.

Wenn beim Vermischen von $FeCl_2$ und K_4Feoc — $K_2FeoFeoc$ entsteht, muß im Niederschlag Feo:Feoc = 1, wenn Feo_2Feoc entsteht, muß Feo:Feoc = 2 sein. Von vornherein wäre zu erwarten gewesen, daß bei großem Überschuß an K_4Feoc das erstere, bei großem Überschuß von $FeCl_2$ das letztere zutrifft.[1])

Aus der Tabelle geht indessen hervor, daß das nicht der Fall ist. Die Zahlen für Feo:Feoc sind zwar selbst bei kon-

[1]) Treadwell, Lehrb. a. a. O.

Tabelle 1.

Nr.	Gemischt wurden ccm $FeCl_2$	Gemischt wurden ccm K_4Feoc	d. i. in ccm Permanganat 0,1 n $FeCl_2$	d. i. in ccm Permanganat 0,1 n K_4Feoc	Mischungsverhältnis $FeCl_2 : K_4Feoc$	Nach Bildung d. Niederschl. in Lösung in ccm Pmgt.	Im Niederschlag Feo : Feoc
1.	100	25	75,00	17,90	4,19	50,90 Feo	1,345
2.	100	25	71,25	17,90	3,98	47,50 „	1,326
3.	100	25	72,90	24,74	2,95	40,65 „	1,303
4.	100	25	71,25	25,77	2,77	39,25 „	1,241
5.	100	25	71,25	25,77	2,77	40,00 „	1,213 (geschüttelt)
6.	75	25	53,40	25,77	2,06	22,68 „	1,192
7.	25	100	18,76	71,70	0,27	56,50 Feoc	1,242
8.	25	100	18,22	98,96	0,18	82,85 „	1,130
9.	25	100	17,80	103,08	0,17	87,25 „	1,123
10.	25	100	17,80	103,08	0,17	85,90 „	1,035 (geschüttelt)
11.	170	30	123,83	21,78	5,69	95,36 Feo	1,306
12.	130	70	94,80	50,82	1,87	32,00 „	1,236
13.	70	130	51,03	94,40	0,55	50,00 Feoc	1,150
14.	10	190	7,29	137,90	0,05	131,20 „	1,073
15.	190	10	116,47	10,00	11,65	103,48 „	1,299
16.	180	20	110,34	20,00	5,52	84,16 „	1,309

stantem Mischungsverhältnis nicht gleich; es ist aber nicht zu verkennen, daß sie wachsen, wenn man von einem Überschuß an K_4Feoc zu einem solchen an $FeCl_2$ übergeht, zwar so, daß im ersten Fall die Zahl 1 nicht erreicht, im letzten Fall die Zahl 1,3 nicht wesentlich überschritten wird.

Wir glauben diese Ergebnisse dahin interpretieren zu sollen, daß man es stets mit Gemischen von $K_2FeoFeoc + K_4Feo_4Feoc_3$ zu tun hat, die ein einphasiges Gebilde darstellen. Bei einem großen Überschuß an K_4Feoc entsteht hauptsächlich $K_2FeoFeoc$. Ihm mischt sich mehr und mehr $K_4Feo_4Feoc_3$ bei, wenn wir die Menge des K_4Feoc gegen $FeCl_2$ verkleinern, bis schließlich bei großem Überschuß des letzteren wesentlich $K_4Feo_4Feoc_3$ vorliegt. Die letztere Verbindung würde dem Turnbullsblau analog zusammengesetzt sein, dem die Formel $KFeoFei_3Feoc_3$ beigelegt wurde.[1]) Man könnte

[1]) Erich Müller u. Theophil Stanisch a. a. O.

unsere Ergebnisse freilich auch dadurch erklären, daß man annimmt, es handle sich um Gemische von $K_2FeoFeoc + Feo_2Feoc$. Wir glauben aber, der oben entwickelten Anschauung, wonach Gemische von $K_2FeoFeoc + K_4FeoFeoc_3$ vorliegen, den Vorzug geben zu sollen, da, wie besonders Versuch 15 und 16 zeigen, bei Steigerung des Mischungsverhältnisses $FeCl_2 : K_4Feoc$ von 5,52 bis 11,65 das Verhältnis Feo:Feoc im Niederschlag nicht über ca. 1,3 zu wachsen scheint und die reine Verbindung $K_4Feo_4Feoc_3$ 1,33, Feo_2Feoc dagegen 2 verlangt.

Es mag noch besonders darauf hingewiesen werden, daß die unserer Untersuchungsmethode anhaftenden Fehler für die Ergebnisse von nur geringer Bedeutung sind. Der Einwand kann vor allen Dingen gemacht werden, daß nämlich die Grundlage unserer Berechnung, das Volumen der über den gebildeten Niederschlägen befindlichen Lösungen sei gleich der Summe der Volumina der zur Mischung gebrachten, keine sichere sei. Indes kann man leicht berechnen, daß die Masse des Niederschlages gegen die der Lösung verschwindet, so daß ein dadurch bedingter Fehler der notwendigen Genauigkeit der Resultate keinen Eintrag tut.

B. Ferrochlorid und Ferrocyanwasserstoffsäure.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure wurde aus konzentrierter Ferrocyankaliumlösung durch Salzsäure und Äther gefällt, nach dem Absaugen in Alkohol gelöst, filtriert, wieder mit Äther gefällt und, nach dem Vertreiben des letzteren im Vakuum, die schneeweiße Säure in der gewünschten Menge ausgekochten Wassers gelöst. Die hellgelbe Lösung wurde unter Wasserstoff aufbewahrt und wie die des Ferrocyankaliums mit einer Ferrochloridlösung unter Kohlensäure in Standzylindern gemischt. Die Verwendung geschah unmittelbar nach der Herstellung, was unbedingt nötig ist, da sie sich sonst zersetzt. Die Resultate, genau wie oben gewonnen, bringt die folgende Tabelle.

Die Verhältniszahlen von Feo:Feoc in Niederschlägen, die aus $FeCl_2$ und H_4Feoc entstehen, sind, wie man sieht, wesentlich größer als in solchen, die aus $FeCl_2$ und K_4Feoc gebildet werden. Sie kommen der 2 sehr nahe, welche Zahl für Feo_2Feoc verlangt wird, ohne diese zu erreichen.

Wir glauben deshalb, daß es sich hier im wesentlichen um Feo_2Feoc handelt, dem eine Wasserstoffverbindung beigemengt ist, etwa $H_2FeoFeoc$ (?)

Die Zahlen für Feo:Feoc schwanken in ziemlich weiten Grenzen, ohne daß eine bestimmte Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis $FeCl_2$:H_4Feoc zu erkennen wäre. Ein Teil dieser Schwankungen ist jedenfalls dem Umstand zuzuschreiben, daß die Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure der Zersetzung unterlegen ist.

Tabelle 2.

Nr.	Gemischt wurden ccm $FeCl_2$	Gemischt wurden ccm H_4Feoc	d. i. in ccm Permanganat 0,1 n $FeCl_2$	d. i. in ccm Permanganat 0,1 n H_4Feoc	Mischungsverhältnis $FeCl_2$:H_4Feoc	Nach Bildung d. Niederschl. in Lösung in ccm Permgt.	Im Niederschlag Feo:Feoc
17.	30	70	20,20	43,89	0,46	33,2 Feoc	1,888
18.	50	40	33,67	25,08	1,34	6,6 „	1,822
19.	60	40	40,40	25,08	1,62	2,68 „	1,804
20.	70	30	47,13	18,81	2,50	13,00 Feo	1,812
21.	30	70	20,20	124,25	0,16	113,2 Feoc	1,827
22.	80	20	53,86	35,50	1,52	5,0 „	1,764
23.	90	10	60,60	17,75	3,72	28,54 Feo	1,808
24.	160	40	100,46	34,08	3,07	35,40 Feo	1,909
25.	100	25	62,80	21,32	3,06	22,10 „	1,909

C. Ferrochlorid, Ferrocyanwasserstoffsäure und Chlorkalium.

Die bisher gewonnenen Ergebnisse lassen sich so erklären, daß von den möglichen Ferroferrocyaniden die Kaliumverbindungen die schwerlöslichsten sind, dann folgt Feo_2Feoc und weiter ev. Wasserstoffverbindungen. Deshalb werden stets die Kaliumverbindungen gebildet, wenn Ferroion und Ferrocyanion bei Gegenwart von Kaliumion zusammentreffen, wie das ja beim Mischen von $FeCl_2$ mit K_4Feoc der Fall ist. Es müssen dann aber auch die Kaliumverbindungen entstehen, wenn der Mischung von $FeCl_2$ und H_4Feoc ein Kaliumsalz, z. B. KCl

zugesetzt wird bzw. es muß Feo_2Feoc durch KCl in $K_2FeoFeoc$ bzw. $K_4Feo_4Feoc_3$ umgewandelt werden. Wie Versuche der Tab. 3 zeigen, trifft dies zu.

Tabelle 3.

Nr.	Gemischt wurden ccm			d. i. in ccm Permanganat 0,1 n		Mischungsverhältnis	Nach Bildung des Niederschl. in Lösung in ccm Permgt.	Im Niedschl. Feo:Feoc	
	$FeCl_2$	+ g KCl	H_4Feoc	$FeCl_2$	H_4Feoc	$FeCl_2$:H_4Feoc			korr. f. Vol.-Änd. durch KCl
26.	140	0	60	88,20	50,25	1,75	3,60 Feo	1,682	—
27.	140	2	60	88,20	50,25	1,75	26,40 „	1,230	—
28.	80	0	20	50,40	16,75	3,90	21,72 „	1,710	—
29.	80	2	20	50,40	16,75	3,90	28,00 „	1,347	1,327
30.	80	5	20	50,40	16,75	3,90	27,48 „	1,366	1,347

Wir sehen aus diesen Daten, daß bei Gegenwart von KCl das Verhältnis von Feo:Feoc im Niederschlag ganz wesentlich herabgedrückt wird und zwar in Vers. 29 und 30 angenähert auf 1,33 wie es für $K_4Feo_4Feoc_3$ vorhanden sein müßte, weil wir hier einen großen Überschuß von $FeCl_2$ über H_4Feoc haben; in Vers. 27, wo derselbe kleiner ist, geht Feo:Feoc bis auf 1,23 herab. Wenn man zunächst $FeCl_2$ und H_4Feoc mischt und erst nachträglich KCl hinzufügt, so wird in derselben Weise Feo:Feoc im Niederschlag verkleinert, nur bedarf es dazu einiger Zeit. Den gleichen Einfluß wie KCl hat auch NaCl.

D. Ferrochlorid, Ferrocyankalium bzw. Ferrocyanwasserstoffsäure und Salzsäure.

Während die oben gemachte Annahme über die Löslichkeitsverhältnisse der möglichen Ferroferrocyanide eine Umwandlung von Feo_2Feoc in die Kaliumverbindungen durch Kaliumion verlangt, dürfen nach ihr weder Feo_2Feoc noch die Kaliumverbindungen durch Säuren geändert, d. h. in die Wasserstoffverbindungen übergeführt werden. Das ist auch nicht der Fall, wie die folgende Tab. 4 lehrt.

Die in dieser Tabelle mit aufgeführten Vers. 33, 36 und 37 zeigen gleichzeitig, daß ein längeres Erhitzen auf 50° an den bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten Verhältnissen nichts wesentlich ändert.

Es sei schließlich noch angefügt, daß die durch Mischen von Ferrochlorid mit H_4Feoc oder K_4Feoc gebildeten Niederschläge nie ganz weiß erhalten werden konnten, trotz sorgfältigem Ausschließen der Luft. Sie zeigten stets eine mehr oder weniger bläuliche Färbung — welche besonders bei Verwendung der freien H_4Feoc hervortrat — die ihnen indessen durch Schütteln mit metallischem Eisen genommen werden kann.

Tabelle 4.

Nr.	Gemischt wurden ccm				d. i. in ccm Permanganat 0,1 n		Mischungsverhältnis	Nach Bild. des Nied. in Lösung in ccm Pmgt.	Im Niederschlag	Bemerkungen
	$FeCl_2$	H_2O	konz. HCl	H_4Feoc	$FeCl_2$	H_4Feoc	$FeCl_2 : H_4Feoc$		Feo:Feoc	
31.	160	5	0	40	100,46	34,08	3,07	35,4 Feo	1,909	
32.	160	0	5	40	„	„	„	35,00 „	1,893	
33.	160	5	0	40	„	„	„	35,20 „	1,913	9 St. auf 50° erhitzt
				K_4Feoc						
34.	130	0	10	70	79,69	70,00	1,15	4,41 „	1,074	
35.	130	10	0	70	„	„	„	0,84 „	1,126	
36.	130	10	0	70	„	„	„	3,15 „	1,093	4 St. auf 50° erhitzt
37.	130	10	0	50	„	50,00	1,59	24,97 „	1,094	

II. Blausäurerückstand.

Zur indirekten Untersuchung des Blausäurerückstandes wurde folgendermaßen verfahren. Ein weithalsiger Kochkolben von Glas, der am Hals eine Marke hatte, bis zu welcher sein Inhalt 450 ccm betrug, wurde mit 50 ccm einer Lösung von K_4Feoc beschickt und mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung war ein Tropftrichter gesteckt, durch die beiden anderen ein Gaszu- und ableitungsrohr. Das letztere war mit einem Kühler und

mehreren Waschflaschen verbunden, die zwecks Absorption und Bestimmung der entwickelten Blausäure mit 0,1 n. $AgNO_3$-Lösung gefällt waren.

Nachdem aus dem Kolben durch Wasserstoff die Luft verdrängt war, ließ man aus dem Tropftrichter 100 ccm 0,5 n-H_2SO_4 einfließen und erhitzte zum Sieden — immer unter Durchleiten von Wasserstoff —, bis sich in den entweichenden Gasen keine Blausäure mehr nachweisen ließ. Man muß hierbei das Volumen der Flüssigkeit im Kolben durch Nachfließenlassen von ausgekochtem Wasser konstant halten, da durch die sonst eintretende Konzentrierung der Schwefelsäure weitergehende Zersetzung eintritt.

Darauf wird bis zur Marke aufgefällt und nach dem Absitzen des Niederschlags ein aliquoter Teil der überstehenden, $FeSO_4$ haltenden Lösung mit Permanganat titriert.

Versuch Nr. 38.

Den 50 ccm der verwendeten K_4Feoc-Lösung entsprechen 49,4 ccm $^2/_{100}$ Pmgt.

Nach Zersetzung mit H_2SO_4 in Lösung: Feo entsprechend 14,0 ccm $^2/_{100}$ Pmgt.

Nach Zersetzung mit Feo + Feoc im Niederschlag also 35,4 ccm $^2/_{100}$ Pmgt.

Die entwichene Blausäure entsprach 38,30 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$, d. i.

$$\frac{5 \cdot 38{,}3}{6} = 31{,}9$$

zersetztes Feoc ausgedrückt in ccm $^2/_{100}$ Pmgt.

Mithin Feo im Niederschlag $31{,}9 - 14 = 17{,}9$

und Feoc „ „ 17,5

Feo : Feoc im Niederschlag = 1,023.

Bei einem zweiten, ganz gleichen Versuch wurde gefunden 0,962.

Daß bei Zersetzung des K_4Feoc mit H_2SO_4 ähnliche Produkte entstehen wie beim Mischen von $FeCl_2$ und K_4Feoc ist nur zu erwarten. $H_4Fe(CN)_6$ ist in wäßriger Lösung (zwar in geringem Maße) gespalten nach

$$H_4Fe(CN)_6 \rightleftharpoons Fe'' + 2CN' + 4HCN.$$

Beim Erhitzen wird die Blausäure durch Verflüchtigung die Lösung verlassen und dadurch das Gleichgewicht nach rechts verschoben. So entstehen Ferroionen und da nach

$$H_4Feoc \rightleftharpoons 4H^{\cdot} + Feoc''''$$

und $$K_4Feoc \rightleftharpoons 4K^{\cdot} + Feoc''''$$

bzw. $$K_2SO_4 \rightleftharpoons 2K^{\cdot} + SO_4''$$

gleichzeitig $K^{\cdot}$ und $Feoc''''$ gegenwärtig ist, so sind offenbar ähnliche Bedingungen gegeben, wie beim Mischen von $FeCl_2$ mit überschüssigem K_4Feoc oder mit H_4Feoc bei Gegenwart von KCl.

III. Rückstand beim Erhitzen wäßriger Lösungen von reiner Ferrocyanwasserstoffsäure.

Auch die Zusammensetzung dieses Rückstandes wurde auf indirektem Wege ermittelt. 100 ccm einer wäßrigen Lösung reiner H_4Feoc wurden in der gleichen Weise wie unter II beschrieben bis zum Aufhören der Blausäureentwicklung erhitzt, danach mit überschüssiger Natronlauge zersetzt, auf ein bestimmtes Volumen mit Wasser aufgefüllt und ein aliquoter Teil mit Permanganat titriert (natürlich nach dem Ansäuern).

Versuch Nr. 39.

100 ccm H_4Feoc entsprachen	86,00 ccm	Permanganat
Nach dem Erhitzen und Zersetzen mit Natronlauge gebrauchte die Gesamtlösung	29,03 „	„
Differenz	56,97 ccm	Permanganat

56,97 ccm Feoc sind also beim Erhitzen der Ferrocyanwasserstoffsäure verschwunden, mithin als Feo im Niederschlag, so daß in diesem Feo:Feoc = 56,97:29,03 = 1,963 gefunden wird.

Versuch Nr. 40.

100 ccm H_4Feoc entsprachen	80,20 ccm	Permanganat
Nach dem Erhitzen und Zersetzen mit Natronlauge gebrauchte die Gesamtlösung	27,00 „	„
Differenz	53,20 ccm	Permanganat

d. i. Feo:Feoc = 53,20:27,00 = 1,970.

Die Zahlen, welche in den letzten beiden Versuchen für Feo:Feoc gefunden wurden, liegen der 2 so nahe, daß man wohl sagen kann, der Rückstand, welcher sich beim Kochen wäßriger Lösungen reiner Ferrocyanwasserstoffsäure bildet, ist fast ausschließlich Feo_2Feoc.

Jedenfalls kann die Ansicht von Carius und Reimann, der sich auch Hofmann, Heine und Höchtlen anschließen, es handle sich um $H_2FeoFeoc$, nicht zutreffend sein, da dieser Körper ein Verhältnis Feo:Feoc = 1 verlangt.

Wir erhalten also hier eine Verbindung ähnlicher Zusammensetzung, wie beim Mischen von $FeCl_2$ und H_4Feoc, was von vornherein zu erwarten ist. Denn durch die Abdestillation der Blausäure wird das Gleichgewicht

$$H_4Fe(CN)_6 \rightleftharpoons Fe'' + 2CN' + 4HCN$$

nach rechts verschoben, so daß Ferroionen neben Ferrocyanwasserstoffsäure auftritt. Würde man die Ferrocyanwasserstofflösung bei Gegenwart eines Kaliumsalzes erhitzen, so müßte Kaliumferroferrocyanid entstehen, genau wie beim Mischen von $FeCl_2$ mit H_4Feoc bei Gegenwart von KCl (s. S. 176). In der Tat hat dies Aschoff auch gefunden (s. S. 172).

Die Vorgänge beim Erhitzen der reinen Ferrocyanwasserstoffsäure lassen sich in folgende Gleichungen fassen:

$$\begin{aligned} 2\,H_4Fe(CN)_6 &= 2\,Fe'' + 4\,CN' + 8\,HCN \\ H_4Fe(CN)_6 + Fe'' &= Fe_2Feoc + 4\,H' \\ \hline \text{Sa.}\quad 3\,H_4Fe(CN)_6 &= Fe_2Feoc + 12\,HCN \end{aligned}$$

diejenigen bei der Zersetzung des Ferrocyankaliums durch Schwefelsäure im wesentlichen durch folgende:

$$\begin{aligned} K_4Fe(CN)_6 + 3\,H_2SO_4 &\rightleftharpoons Fe'' + 4\,K' + 3\,SO_4 + 6\,HCN \\ K_4Fe(CN)_6 + Fe'' &= K_2FeoFeoc + 2\,K' \\ \hline \text{Sa.}\quad 2\,K_4Feoc + 3\,H_2SO_4 &= K_2FeoFeoc + 3\,K_2SO_4'' + 6\,HCN. \end{aligned}$$

Ein Mol Ferrocyanid liefert mithin bei der reinen Ferrocyanwasserstoffsäure 4 Mole HCN, beim Ferrocyankalium nur 3, oder auch mehr als 3, da je nach der Dauer der Erhitzung mehr oder weniger $K_2FeoFeoc$ nach $K_2FeoFeoc + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,FeSO_4 + 6\,HCN$ zersetzt wird. auch $K_4Feo_4Feoc_3$ gebildet wird.

Zusammenfassung.

Es gibt höchstwahrscheinlich nur folgende Ferroferrocyanide: $K_2FeoFeoc_2$, $K_4Feo_4Feoc_3$, Feo_2Feoc, deren Löslichkeit in dieser Reihenfolge steigt.

1. $H_2FeoFeoc$ konnten wir in reiner Form nicht erhalten. Es entsteht wahrscheinlich nur als geringfügige Beimengung von Feo_2Feoc beim Mischen wäßriger Lösungen von $FeCl_2$ und H_4Feoc.

2. Feo_2Feoc bildet sich beim Erhitzen wäßriger Lösungen reiner Ferrocyanwasserstoffsäure bis zum Aufhören der Blausäureentwicklung. Dabei liefert 1 Feoc 4 HCN.

3. Die Kaliumverbindungen entstehen stets, wenn Ferroion mit Ferrocyanion bei Gegenwart von Kaliumion zusammentreffen.

a) Wesentlich $K_4Feo_4Feoc_3$ bildet sich beim Mischen von K_4Feoc mit großem Überschuß von $FeCl_2$, oder von H_4Feoc mit großem Überschuß von $FeCl_2$ bei Gegenwart von hinreichenden Mengen von KCl.

b) Wesentlich $K_2FeoFeoc$ entsteht beim Erhitzen von K_4Feoc mit verdünnter Schwefelsäure und aus $FeCl_2$ und viel überschüssigem K_4Feoc am besten vielleicht noch unter Zusatz von KCl.

c) Bei dazwischen liegenden Mischungsverhältnissen $FeCl_2$: K_4Feoc bekommt man Gemische von

$K_2FeoFeoc$ und $K_4Feo_4Feoc_3$.

4. Mischt man $FeCl_2$ und H_4Feoc bei Gegenwart von sehr wenig KCl, so bilden sich vermutlich Gemische von Feo_2Feoc mit einem der Kaliumferroferrocyanide.

5. Über den Wassergehalt der Verbindungen geben unsere Versuche natürlich keinen Aufschluß. Auch wird die Anschauung von Hofmann über das verschiedene Verhalten der auf verschiedenem Wege hergestellten Kaliumferroferrocyanide bei Einwirkung von Oxydationsmitteln nicht berührt.

Stuttgart, den 30. März 1909.

Darstellung von Säuren und Säureamiden durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische Ketone;

von

C. Willgerodt.

Schon im Jahre 1887[1]) und 1888[2]) habe ich darüber berichtet, daß fettaromatische Ketone, wenn sie mit gelbem Schwefelammonium bei hohen Temperaturen behandelt werden, in Säuren und Säureamide mit gleicher Kohlenstoffatomzahl übergehen. — Auf Grund meiner Forschungen sind dann im hiesigen Universitätslaboratorium bis zum Jahre 1896 eine Reihe von Arbeiten ausgeführt worden, deren Resultate bis jetzt nur in den zu jener Zeit veröffentlichten Dissertationen verzeichnet sind.

1887 wurde von Paul E. Feist nachgewiesen, daß das α-Naphtylmethylketon, wenn es in geschlossenen Röhren mit gelbem Schwefelammonium längere Zeit auf 210°—230° erhitzt wird, in α-Naphtylacetamid übergeht. — In demselben Jahre stellte Albert Heyer in gleicher Weise aus α-Naphtyläthylketon das bei 140° schmelzende, aus heißem Wasser in Nädelchen kristallisierende α-Naphtylpropionamid und aus α-Naphtylnormalpropylketon das bei 160° schmelzende α-Naphtylnormalbutyramid dar.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}ON$:	Gefunden:
C	78,39	78,65 %
H	6,53	6,82 „.
	Berechnet für $C_{14}H_{15}ON$:	**Gefunden:**
C	78,78	79,02 %
H	7,04	7,46 „
N	6,57	6,71 „.

1888 gewann Moritz Oehmigen durch Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf as-Methyl-m-xylylketon

[1]) Ber. 20, 2469. [2]) Ber. 21, 535.

as-m-Xylylacetamid. Dasselbe schmilzt bei 183°, kristallisiert aus heißem Wasser in feinen weißen Nädelchen, ist in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol leicht, in Petroläther dagegen schwer löslich. Es sublimiert ohne Zersetzung in zarten, weißen, schön fluoreszierenden Blättchen.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}ON$:	Gefunden:
C	73,62	73,29 %
H	7,97	8,43 „
N	8,58	9,11 „.

Beim Verseifen mit Kalilauge entsteht daraus die von Claus und Klocke dargestellte as-m-Xylylessigsäure, $C_6H_3(\overset{1,3}{CH_3})_2(\overset{4}{CH_2}.CO_2H)$.

1889 war Ludwig Lang damit beschäftigt, die Cymylketoncarbonsäure, sowie die Cymylmandelsäure durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in die Cymylessigsäure der Formel $C_6H_3(CH_3)^1(C_3H_7)^4(CH_2.CO_2H)^2$ überzuführen. Da es ihm nicht gelang, auf diesem Wege zum Ziele zu kommen, so behandelte er das Cymylmethylketon mit gelbem Schwefelammonium bei einer Temperatur von 270°—300°.

Das dadurch entstandene Cymylacetamid wurde durch Umkristallisieren aus heißem Wasser in weißen, sich verfilzenden Nadeln erhalten. In Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist das Amid leicht, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 123°. Beim Verseifen mit Kalilauge ging es in das Kalisalz über aus dem mit konz. Salzsäure die Säure freigemacht wurde.

Die Cymylessigsäure ist in Wasser sehr schwer löslich. Zu ihrer Reinigung wurde sie in Alkohol gelöst und die Lösung so lange mit Wasser versetzt bis eine Emulsion entstand. Beim Verdunsten des Alkohols kristallisiert dann die Säure in weißen Nädelchen aus; ihr Schmelzpunkt liegt bei 70°.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	75,00	74,93 %
H	8,33	8,55 „.

1889 wurde dann weiter von Georg Naß bewiesen, daß sowohl das Pseudocumylmethylketon, $C_6H_2(\overset{1,3,4}{CH_3})_3(CO.\overset{6}{CH_3})$, als auch das Mesitylmethylketon, $C_6H_2(\overset{1,3,5}{CH_3})_3(CO.\overset{6}{CH_3})$,

mit gelbem Schwefelammonium auf 260°—280° erhitzt, in die entsprechenden Säureamide und Säuren übergehen.

Das Pseudocumylacetamid schmilzt bei 174°; aus heißem Wasser kristallisiert es in kleinen Blättchen. In Alkohol, Äther und Chloroform löst es sich leicht; beim Sublimieren wird es nicht zersetzt.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}ON$:	Gefunden:
C	74,6	74,9 %
H	8,47	8,49 „.

Die Pseudocumylessigsäure wurde aus ihrem Ammoniumsalz und durch Verseifen des Säureamids erhalten. Sie schmilzt bei 118° und läßt sich unzersetzt sublimieren, wobei kleine Nadeln erhalten werden. In heißem Wasser, Alkohol und Benzol ist sie löslich.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	74,16	74,10 %
H	7,86	7,81 „.

Das Mesitylacetamid ist in seinen Eigenschaften dem Pseudocumylacetamid sehr ähnlich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 208°; aus heißem Wasser kristallisiert es in kleinen, weißen Blättchen. Diese Verbindung ist in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich,

	Berechnet für $C_{11}H_{15}ON$:	Gefunden:
C	74,6	74,85 %
H	8,47	8,51 „.

Die Mesitylessigsäure, aus ihrem Ammoniumsalz und durch Verseifen ihres Amids mit Kalilauge erhalten, schmilzt bei 164°; sie sublimiert in kleinen, dünnen Nadeln und läßt sich aus heißem Wasser, sowie aus Alkohol umkristallisieren.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	74,16	74,21 %
H	7,86	7,94 „.

1890 benützte Ludwig Bornhäuser die Willgerodt'sche Reaktion zur Darstellung des as-m-Xylyl-n-butyramids, — propionamids, — isobuttersäureamids, sowie des p-Xylyl-n-butyramids und der diesen Amiden entsprechenden Säuren.

1. Das as-m-Xylyl-n-butyramid, $C_6H_3(CH_3)^{1,3}_2(CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2)^4$, schmilzt bei 123°—124°. Aus heißem

Wasser kristallisiert es in weißen, seidenglänzenden Nadeln. Es ist unzersetzt sublimierbar und löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	7,33	7,41 %.

2. Die as-m-Xylyl-n-buttersäure, erhalten durch Verseifen des Säureamids, kristallisiert in weißen, seidenglänzenden Nädelchen. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, löslich dagegen in heißem Wasser und organischen Lösungsmitteln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 70°.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C	75,0	74,66 %
H	8,33	8,57 „.

3. Das dem beschriebenen Butyramid entsprechende as-m-Xylylpropionamid stellt weiße, seidenglänzende Prismen oder auch Nadeln dar. In der Löslichkeit stimmt es überein mit den bereits beschriebenen Säureamiden; sein Schmelzpunkt liegt bei 107°.

4. Die as-m-Xylylpropionsäure, die auch mit dem Namen o-p-Dimethylhydrozimtsäure belegt werden kann, schmilzt bei 105°; sie kristallisiert in Nadeln und harmoniert in ihren übrigen Eigenschaften mit der Xylylbuttersäure. Von den vielen Salzen, die von ihr dargestellt und analysiert wurden, sei hier nur das Silbersalz erwähnt, das aus dem Barytsalz durch Fällen mit Silbernitrat erhalten wird. In Wasser ist das weiße Pulver dieses Salzes unlöslich, am Lichte bräunt es sich.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	37,89	37,99 %.

5. as-m-Xylylisobuttersäureamid. Wurden 4 g m-Xylylisopropylketon mit 12 ccm gelbem Schwefelammonium unter Zusatz von 1 g Schwefel 5—6 Stunden lang auf 250° erhitzt, so bildete sich ein rotbraunes Öl, das zum größten Teil aus einem Kohlenwasserstoff bestand. Erhitzte man aber eine gleiche Beschickung nur 3—4 Stunden lang auf 235° bis 240°, so wurde das Amid, allerdings auch dann nur in geringer Ausbeute, erhalten. Es schmilzt bei 120°, kristallisiert in weißen Nadeln und stimmt in seinen anderen Eigenschaften mit dem normalen Säureamid überein.

6. Die as-m-Xylylisobuttersäure entsteht aus ihrem Amid durch Verseifen mit Salzsäure. Sie schmilzt bei 70° und kristallisiert in weißen, seidenglänzenden Nadeln.

7. p-Xylyl-n-buttersäureamid, $C_6H_3^{1,4}(CH_3)_2(CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2)^2$, bildet weiße, seidenglänzende Nadeln; es löst sich in heißem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln und schmilzt bei 125°.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	7,33	7,33 %.

8. p-Xylyl-n-buttersäure kristallisiert in weißen Nadeln und schmilzt bei 70°. In bezug auf Aussehen, Schmelzpunkt und Löslichkeit stimmt diese Säure überein mit der m-Xylyl-n-buttersäure.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C	75,00	74,71 %
H	8,33	8,60 „.

1890 stellte Georg Raps fest, daß das as-o-Cymylmethylketon durch gelbes Schwefelammonium bei 200° nicht verändert wird, aber bei 250° nach mehrstündigem Erhitzen in das as-o-Cymylacetamid, $C_6H_3(CH_3)^1(C_3H_7)^2(CH_2.CO.NH_2)^4$, übergeht. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus heißem Wasser wird dasselbe in reinem Zustande in Form schneeweißer Nädelchen erhalten; sein Schmelzpunkt liegt bei 112°.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	7,33	7,6 %.

Die as-o-Cymylessigsäure, dargestellt aus dem Amid oder dem Ammoniumsalz, das sich ebenfalls beim Erhitzen des Ketons mit gelbem Schwefelammonium bildet, konnte nur als ein hellgelbes Öl erhalten werden.

Ihr Baryumsalz enthält 1 Mol. Kristallwasser und stellt eine weiße, blättrige Masse dar; in Wasser ist es sehr leicht löslich.

	Berechnet für $C_{24}H_{30}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	26,39	26,6 %.
	Berechnet für $C_{24}H_{32}O_5Ba$:	Gefunden:
H_2O	3,3	3,3 %.

1891 hatte Hermann Terstegen die β-Naphtylessigsäure sowohl aus der β-Naphtylglyoxalsäure, als auch aus der β-Naphtyloxyessigsäure durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure gewonnen. Bei der Fortsetzung seiner Arbeiten über diesen Gegenstand gelangte er zu dem folgenden Schlusse: „Eine andere, entschieden bequemere Darstellungsweise der β-Naphtylessigsäure ist die nach der Willgerodt'schen Methode durch Umsetzung des Ketons mit Schwefelammonium und freiem Schwefel im eingeschlossenen Rohr." Wurden je 2 g des Ketons mit etwa 12 g gelbem Schwefelammonium und Schwefel 5 Stunden lang auf 220°—225° erhitzt, so war ein großer Teil der Röhre mit kleinen, blattförmigen Kristallen erfüllt. Der feste Röhreninhalt bestand aus unverändertem Keton, dem Ammoniumsalz der β-Naphtylessigsäure und aus 15 % β-Naphtylacetamid, das bei 200° schmilzt; es kristallisiert in kleinen durchsichtigen Blättchen, die nach dem Trocknen silberglänzend erscheinen. In Alkohol und Äther ist es leicht, in heißem Wasser schwerer löslich.

Die β-Naphtylessigsäure entsteht beim Verseifen des Amids mit verdünnter Kalilauge fast quantitativ. Aus heißem Wasser kristallisiert sie in kleinen, weißen, silberglänzenden Blättchen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 142°.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$:	Gefunden:
C	77,42	77,38 %
H	5,38	5,47 „ .

Das β-Naphtyläthylketon liefert mit Schwefelammonium und Schwefel bei 250°—260° sehr gute Ausbeuten an β-Naphtylpropionamid, $C_{10}H_7.CH_2.CH_2.CO.NH_2$, das aus heißem Wasser in kleinen, weißen, silberglänzenden Blättchen kristallisiert und bei 168° schmilzt.

Die β-Naphtylpropionsäure wurde durch Verseifen des Amids gewonnen; sie kristallisiert aus Wasser in kleinen, durchsichtigen Blättchen und Nädelchen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 124°.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C	78,00	78,2 %
H	6,00	6,17 „ .

Das Silbersalz, durch Umsetzung des Natriumsalzes mit salpetersaurem Silber erhalten, ist weiß und unlöslich in Wasser.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	35,18	34,77 %.

1891 hat Rudolf Wehr durch Erhitzen des p-Tolylmethylketons mit Schwefelammonium und Schwefel auf 250° das entsprechende Amid und Ammoniumsalz erhalten. Das p-Tolylacetamid fällt aus heißen konz. Lösungen in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen aus. Aus verdünnten Lösungen wurde es in langen, weißen Nadeln gewonnen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 185°.

Die p-Tolylessigsäure wurde sowohl aus dem Amid als auch aus der von diesem abfiltrierten schwefelammoniumhaltigen Flüssigkeit erhalten. Diese wurde auf einem Wasserbade zur vollständigen Trockne verdampft, und der hinterbleibende Rückstand mit Wasser ausgekocht. Das erhaltene trübe Filtrat wurde dann weiter so lange gekocht, bis sich der Schwefel zusammengeballt hatte. Aus der filtrierten, klaren Lösung schieden sich beim Abdampfen farblose, glänzende, durchsichtige Nadeln ab, welche nach nochmaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser reine p-Tolylessigsäure vom Schmelzpunkt 91°—92° darstellten. Beim Verseifen wurde das Amid mit der berechneten Menge Kalilauge so lange am Rückflußkühler gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich. Hierauf wurde das klare Filtrat mit Salzsäure übersättigt, wobei die Säure in weißen Nadeln ausfiel. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurde sie vollständig rein erhalten.

Die p-Tolylessigsäure ist zuerst von Radziszewski und Wispek[1]), die vom p-Dibrombenzol ausgingen, auf sehr umständliche Weise dargestellt worden. Später wurde sie von Claus und Kroseberg[2]) durch Reduktion der p-Tolylglyoxylsäure mit Jodwasserstoffsäure erhalten; aber auch diese Darstellung bot verhältnismäßig große Schwierigkeiten dar und dies ist wohl der Grund dafür, daß bis auf Wehr[3]) eingehendere Studien über diese Säure nicht gemacht wurden.

1892 führte Ernst Wieland Halogenarylalkylketone nach meiner Methode in Säuren und Säureamide über.

---

[1]) Ber. 15, 1744 u. 18, 1281.
[2]) Ber. 20, 2051.
[3]) Freiburger Inaug.-Dissert. 1891.

Da bei den Versuchen fast sämtliche Glasröhren durch starken Druck zertrümmert wurden, schloß Wieland das Reaktionsgemisch in eiserne Bomben ein, die er 6 Stunden lang auf 250°—270° erhitzte. Auf diesem Wege wurde aus dem 2-Bromtolyl-5-methylketon das 2-Bromtolyl-5-acetamid, $C_6H_3(CH_3)^1Br^2(CH_2.CO.NH_2)^5$ und die zugehörige Säure dargestellt.

Das Säureamid bildet, aus Wasser umkristallisiert, ein weißes, körnig-kristallinisches Pulver; sein Schmelzpunkt liegt bei 168°.

Die Bromtolylessigsäure kristallisiert in derben, weißen Nadeln und schmilzt bei 81°; sie ist löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Ihr Baryumsalz kristallisiert in weißen Nadeln.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}Br_2O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	23,1	22,96 %.

Das 4-Bromtolyl-3-methylketon lieferte das 4-Bromtolyl-3-acetamid, $C_6H_3(CH_3)^1Br^4(CH_2.CO.NH_2)^3$, das aus Wasser in prachtvollen, atlasglänzenden, bis 2 cm langen Nadeln kristallisiert; es schmilzt bei 152°. Die Ausbeute an diesem Amid war eine weit größere als bei der oben beschriebenen isomeren Verbindung.

Die 4-Bromtolyl-3-essigsäure schmilzt bei 82° und kristallisiert aus Wasser in kleinen Nadeln. Wie das Amid, aus dem sie dargestellt wurde, löst sie sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ihr Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich deshalb erst nach starker Konzentration der Lösung in zu Wärzchen zusammengelagerten Nädelchen aus.

2-Chlortolyl-5-methylketon war das Ausgangsmaterial für das 2-Chlortolyl-5-acetamid,

$$C_6H_3(CH_3)^1Cl^2(CH_2.CO.NH_2)^5,$$

das beim Umkristallisieren aus Wasser ein körnig-kristallisches Pulver von gelblicher Farbe liefert; sein Schmelzpunkt liegt bei 162°.

Die aus dem Amid erhaltene 2-Chlortolyl-5-essigsäure kristallisiert aus heißem Wasser in Nadeln; sie schmilzt bei 83°.

Schließlich ist auch noch das 4-Chlortolyl-3-methylketon der Willgerodtschen Reaktion unterworfen und in das 4-Chlortolyl-3-acetamid, $C_6H_3(CH_3)^1Cl^4(CH_2.CO.NH_2)^3$ und die 4-Chlortolyl-3-essigsäure verwandelt worden.

Das 4-Chlortolyl-3-acetamid wurde anfangs immer in schwarzgrünen Nadeln erhalten. Später wurde festgestellt, daß ein weißes Produkt entsteht, wenn die Verbindung vor dem Lösen vollständig getrocknet wird. Die so erhaltene reine Verbindung kristallisiert aus heißem Wasser in feinen, 1—1,5 Centimeter langen, atlasglänzenden, brüchigen Nadeln. Schmelzpunkt 141°.

Die 4-Chlortolyl-3-essigsäure, aus dem Amid dargestellt, löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Aus heißem Wasser kristallisiert sie in feinen, weißen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 85°.

1896 stellte Hermann Haefelin im hiesigen Laboratorium durch 12 Versuche fest, daß die Überführung des as-m-Xylylheptadecylketons und des p-Tolylpentadecylketons in die as-m-Xylylstearinsäure und die p-Tolylpalmitinsäure durch Einwirkung von gelbem Schwefelammonium nicht gelingt. Bei 180° erlitten die Ketone keine Veränderung und bei sehr hohen Temperaturen verkohlten sie. Einer Temperatur von 240° bis 250° ausgesetzt, lieferten die Ketone braune, stickstofffreie, aber schwefelhaltige Produkte, die nicht weiter untersucht wurden.

Freiburg i. B., den 29. März 1909.

Darstellung von Säuren und Säureamiden aus Phenylalkylketonen durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium;

von

C. Willgerodt und Franz Hubert Merk.

Nachstehende Arbeit wurde von uns schon im Jahre 1901 ausgeführt; wir bezweckten damit, die mechanischen Schwierigkeiten bei der Ausführung der Versuche zu beseitigen und die günstigsten Bedingungen für den Verlauf und die Grenzen der in Betracht kommenden Reaktion festzustellen.

In den früheren Jahren waren die Versuche meist mit Glasröhren ausgeführt worden; durch unsere Arbeiten stellten wir indessen bald fest, daß die Verwendung derselben über 250° unmöglich ist. Bei solchen Wärmegraden vermochten von elf Röhren nur drei dem Drucke zu widerstehen. Wir wandten deshalb Eisenröhren an und preßten die Dichtungen durch Verschlußmuttern auf die Röhrenenden auf. Aber auch diese Versuche mit Flaschenröhren lieferten zum Teil ein sehr wenig befriedigendes Ergebnis: Kupferdichtungen wurden in kurzer Zeit durch das Schwefelammonium zerstört und mit Asbest konnte nicht genügend gedichtet werden. Die besten Resultate wurden mit starken Aluminiumringen erzielt, die durch die blankpolierten Enden der Verschlußmuttern auf der Außenseite der Röhren auf die ebenfalls abgedrehten Kröpfungen gedrückt wurden. — Die Verscklußmuttern sind aus Schmiedeeisen herzustellen, weil die eingeschlossenen Substanzen bei Anwendung von schmiedbarem Guß leicht durch die Poren herausgetrieben werden. Da indessen die Eisengewinde durch das Schwefelammonium stark leiden und deshalb beim festen Anziehen der Muttern ausbrechen, so kann man diese Röhren nicht oft verwenden. — Nach den verhältnismäßig ungünstigen Ergebnissen mit Eisenröhren kehrten wir wieder zur Verwendung von Glasröhren zurück und befaßten uns damit, die für die Reaktion

nötige und günstigste Temperatur festzustellen. — Durch eine ganze Reihe von Versuchen mit verschiedenen Ketonen ergab sich, daß die Reaktionsgemische unterhalb 180° nur geringe Veränderungen erleiden, daß man die besten Ausbeuten bei 5—6stündigem Erhitzen auf 200°—220° erhält, und daß oberhalb dieser Temperatur Verharzen der Ketone eintritt. In dem zu hohen Erhitzen der Massen ist somit der Hauptgrund für die schlechten Ausbeuten an Säuren und Säureamiden, sowie das Explodieren der Röhren bei den früheren Arbeiten zu suchen. — Bis 220° wurden Glasröhren von den in Frage kommenden Reaktionsgemischen kaum merklich angegriffen, bei höheren Temperaturen aber leidet das Glas stark, und die Röhren vermögen deshalb dem Drucke nicht zu widerstehen.

Bezüglich der anzuwendenden Mengenverhältnisse ergaben die Versuche, daß die besten Ausbeuten bei Verwendung von 10 g gelbem Schwefelammonium auf 2 g Keton erzielt werden. Die geeignetste Schwefelammoniumlösung erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in konzentriertes wäßriges Ammoniak bis zur Sättigung und durch Lösen von 1 g Schwefel in 10 g der so erhaltenen Flüssigkeit. Mehr Schwefel ist zu vermeiden, weil derselbe zur Spaltung des Ketons führt. — Läßt man auf fettaromatische Ketone Schwefelammonium — erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in alkoholisches Ammoniak — ohne Zusatz von Schwefel einwirken, dann verläuft die Reaktion zum Teil in einer ganz anderen Richtung, und man erhält neben Säuren und Säureamiden Thiophene und Kohlenwasserstoffe. — Erhitzt man z. B. 3 g Acetophenon, 3 ccm Wasser und 5 g festes, farbloses Schwefelammonium im Rohr auf 210°, so erhält man Phenylacetamid, Phenylessigsäure, Äthylbenzol und Diphenylthiophene, die im Wasser unlöslich sind und deshalb leicht von den übrigen festen Verbindungen getrennt werden können. Die Trennung der isomeren Thiophene erreicht man durch Umkristallisieren aus Aceton und Alkohol. Das bei 124° schmelzende ist identisch mit dem von Baumann und Fromm[1]) zuerst durch Erhitzen von Zimtsäure und Schwefel dargestellten uud später auch aus Acetophenon gewonnenen 2,4-Diphenylthiophen, $C_4\overset{1}{S}H_2(C_6H_5)_2^{2,4}$, das

[1]) Ber. 28, 890.

bei 119° – 120° schmilzt. Die glänzenden Tafeln dieser in Alkohol und Aceton leichter löslichen Substanz gaben mit Isatin und konz. Schwefelsäure die Thiophenreaktion (Rotfärbung).

Berechnet für $C_{16}H_{12}S$:		Gefunden:
S	13,56	13,65 %.

Berechnet Mol. 236. Gefunden Mol. 252,5.

Die in Alkohol und Aceton schwerer lösliche Substanz vom Schmelpunkt 150,5° ist identisch mit dem zuerst von Kapf und Paal[1]) und später auch von Baumann[2]) und Fromm auf anderem Wege dargestellten 2,5-Diphenylthiophen; sie zeigt Thiophenreaktion und kristallisiert in glänzenden Blättern.

Berechnet für $C_{16}H_{12}S$:		Gefunden:
S	13,56	13,65 %.

Berechnet Mol. 236. Gefunden Mol. 242.

Die Ausbeute an Thiophenderivaten ist erheblich; den größeren Teil davon macht die schwerer lösliche Verbindung aus.

Der zur Bildung der Thiophene nötige Schwefel entsteht durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch den vorhandenen Luftsauerstoff und durch teilweise Reduktion der Ketone zu Kohlenwasserstoffen.

Der Vollständigkeit wegen sei hier auch noch der Versuche Erwähnung getan, die mit Schwefelnatrium und Schwefel ausgeführt wurden. Erhitzt man im geschlossenen Rohr Schwefelnatrium, Schwefel, Wasser und Acetophenon längere Zeit auf 220°, so erhält man nur eine sehr geringe Menge Phenylessigsäure, vermischt mit Benzoesäure. Ein anderer Nachteil beim Arbeiten mit Schwefelnatrium ist der, daß die Glasröhren sehr stark angegriffen werden und ihre Widerstandsfähigkeit rasch einbüßen.

Was die Entstehung der Säuren bei Behandlung der Ketone mit gelbem Schwefelammonium anbetrifft, haben alle unsere Versuche die Erklärung bestätigt, die Willgerodt[3]) davon im Jahre 1888 gegeben hat, daß nämlich die Ketone sich zunächst zu Aldehyden umlagern, die dann mit Hilfe von Schwefel und

---

[1]) Ber. 21, 3058. [2]) Ber. 28, 892.
[3]) Ber. 21, 534.

Wasser zu Säuren oxydiert werden. Die Annahme, daß bei den Ketonen zuerst Reduktion zu Kohlenwasserstoffen eintrete, die dann weiter zu Säuren oxydiert würden, ist dadurch widerlegt, daß Toluol durch 10stündiges Erhitzen mit Schwefel und Wasser keine Spur einer Säure lieferte. Weiter haben unsere Versuche auch dafür keine Anhaltspunkte ergeben, daß zuerst Oxydation der Ketone zu Ketonsäuren und nachher Reduktion des Carbonyls durch Schwefelwasserstoff erfolge. Ketonsäuren konnten in den aus den Ketonen entstandenen Umsetzungsprodukten nie nachgewiesen werden.

Um die Grenzen der Willgerodtschen Reaktion festzustellen, reihten wir an diese mehr allgemein orientierenden Versuche solche mit Ketonen, die eine steigende Anzahl von Kohlenstoffatomen in den Alkylen enthielten.

Versuche mit Acetophenon.

Werden 2 g Acetophenon mit 10 g wäßrigem, farblosem Schwefelammonium und 1 g Schwefel während 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 200°—220° erhitzt, so erhält man Phenylacetamid und phenylessigsaures Ammonium. Die Trennung beider Substanzen kann, wie früher schon berichtet ist, leicht durch die verschiedene Löslichkeit in kaltem Wasser erreicht werden; das Ammoniumsalz löst sich auf, während das Amid zurückbleibt. Für unsere jetzigen Arbeiten haben wir indessen einen anderen Weg eingeschlagen, auf dem eine sehr glatte Scheidung von Amid und Säure erreicht wird; er beruht darauf, daß Äther aus der alkalischen Flüssigkeit das Amid, aus der stark übersäuerten dagegen die Säure aufnimmt. Wir verfuhren bei den folgenden Versuchen, wenn nicht eine besondere Änderung geboten war, immer in der gleichen Weise. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde nach dem Erkalten ohne Rücksicht auf etwaige Ausscheidungen bis zur vollständigen Zersetzung des Schwefelammoniums mit Salzsäure versetzt und darauf mit viel Wasser und Tierkohle gekocht, um zu entfärben und den Schwefel zusammenzuballen. Die heiß filtrierte klare Flüssigkeit wurde mit Soda alkalisch gemacht und nach dem Erkalten mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Nachdem so das Amid ausgezogen war, wurde mit Salzsäure

stark übersättigt und abermals mit Äther ausgezogen, der nach dem Verdunsten die Säure hinterließ.

Bei der Bearbeitung des Acetophenons erhielten wir 49,6 % Phenylacetamid und 13,5 % Phenylessigsäure. Berechnet man das Amid auf die Säure, dann ergibt sich, daß 63,5 % Phenylessigsäure entstanden waren. Diese gute Ausbeute deutet darauf hin, daß die Umsetzung des Ketons in Säure und Säureamid die Hauptreaktion war. — Das Phenylacetamid schmolz bei 155°, die Phenylessigsäure bei 76°.

Versuche mit Phenyläthylketon

wurden in ähnlicher Weise wie beim Acetophenon ausgeführt. Nach 5stündigem Erhitzen bei 210° waren die Röhren nach dem Erkalten mit ziemlich viel Kristallen angefüllt. Nach dem Zersetzen des Schwefelammoniums mit Salzsäure und der Entfärbung durch Kochen mit Tierkohle schieden sich aus der heiß filtrierten klaren Lösung sowohl Kristalle der Säure als auch des Amids ab, die nach der oben angegebenen Vorschrift voneinander getrennt wurden.

Das schon bekannte Phenylpropionsäureamid, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.NH_2$, wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser in Form schöner, weißer Nadeln erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt, wie bereits von anderer Seite angegeben ist, bei 104°. In Alkohol und Äther ist es leicht löslich.

	Berechnet für $C_9H_{11}ON$:	Gefunden:
N	9,33	9,58 %.

Die β-Phenylpropionsäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$, erhielten wir nicht nur aus dem Reaktionsgemisch, sondern auch aus dem Amid, dessen Verseifung sehr schnell von statten geht, wenn man auf eine heiße, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung Natriumnitrit einwirken läßt. Die Umsetzung des Amids mit Alkalien erfordert mindestens eintägiges Kochen. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 48,5°; sie kristallisiert aus Wasser in langen, farblosen Nadeln. Zu ihrer weiteren Identifizierung wurde das in Blättern kristallisierende Baryumsalz analysiert.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	31,55	31,47 %.

In bezug auf die Ausbeute sei mitgeteilt, daß etwa 41 % Säureamid und 9,5 % Säure erhalten wurden.

Versuche mit Phenyl-n-propylketon, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3$.

Erhitzt man die beschickten Röhren auf 200°, so enthalten sie nach dem Erkalten zwei Flüssigkeitsschichten, weil die entstehenden Produkte wegen ihrer niedrig liegenden Schmelzpunkte ölig bleiben. Ohne vorherige Trennung wird das Gemenge mit Salzsäure, Wasser und Tierkohle gekocht und heiß filtriert. Nach dem Übersättigen der klaren Lösung mit Alkali zieht man das bis jetzt noch nicht bekannte γ-Phenyl-n-butersäureamid, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$, mit Äther aus. Es schmilzt bei 84,5°, löst sich leicht in Alkohol und Äther und kristallisiert aus heißem Wasser in weißen Blättern.

Die Ausbeute an Phenylbuttersäureamid betrug im günstigsten Falle 32 % des angewandten Ketons.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}ON$:	Gefunden:
N	8,59	8,77 %.

γ-Phenyl-n-buttersäure wurde in einer Ausbeute von 5—6 % gewonnen. Sie enthielt jedoch mehr als alle anderen nach der von uns angewandten Methode dargestellten Säuren Benzoesäure beigemengt, die durch Sublimieren entfernt wurde. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wird zu 47°, 49,5° und 50,5° angegeben. Trotz vielfacher Reinigung der Säure gelang es uns jedoch nicht, einen höheren Schmelzpunkt als 49° zu erreichen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther und kristallisiert aus sehr verdünnten wäßrigen Lösungen in großen, flachen, farblosen Blättern.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	29,54	29,72 %.

Versuche mit Phenylisopropylketon, $C_6H_5.CO.CH(CH_3)_2$,

führten zu dem bereits bekannten Phenylisobutyramid, $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3.CO.NH_2)$, und zu der Phenylisobuttersäure.

Phenylisobutyramid kristallisiert aus Wasser in silberweißen Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei 108°; in Alkohol,

Äther und heißem Wasser ist es leicht löslich. — Die Ausbeute betrug 16 % des angewandten Ketons.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}ON$:	Gefunden:
N	8,59	8,82 %.

Phenylisobuttersäure, $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3.CO_2H)$, wurde in einer Ausbeute von etwa 3 % des angewandten Ketons erhalten. Infolge ihres niederen Schmelzpunktes, 37,5°, scheidet sie sich aus ihren Lösungsmitteln meist ölig ab. Durch allmähliches Verdunsten alkoholisch-wäßriger Lösungen wird sie jedoch in schönen Blättchen erhalten. In Alkohol, Äther und heißem Wasser löst sich diese Säure leicht auf. Das in Wasser leicht lösliche Baryumsalz kristallisiert wie die Säure in Blättchen.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	29,54	29,37 %.

In bezug auf die Ausbeuten sei noch erwähnt, daß auch das Phenylisopropylketon, wenn es zu hoch erhitzt wird, schlechte Ausbeuten an Amid gibt. Bei den ersten Versuchen erhitzten wir die Röhren auf 210°—220° und erhielten 3—4 % Amid; bei den darauf folgenden Versuchen ließen wir die Temperatur nicht über 200° steigen und erzielten dadurch eine Ausbeute von 16 %. Durch diese von uns festgestellte Tatsache wird es verständlich, weshalb Bornhäuser[1]) bei Verwendung der Willgerodtschen Reaktion auf m-Xylyläthyl- und -propylketon, die er auf 260°, bzw. 235° erhitzte, nur 9 %, bzw. 2 % Amid erhielt, und weshalb bei noch höheren Temperaturen überhaupt kein Amid im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden konnte.

Versuche mit Phenylisobutylketon, $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$.

2 g dieses Ketons, das, wie alle übrigen, nach der Friedel-Craftsschen Reaktion in sehr guter Ausbeute erhalten wird, wurden mit 9 g Schwefelammonium und 1 g Schwefel einen Tag lang auf 190°—200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt mit Wasser und Tierkohle erhitzt und das gelöste Ammoniumsalz und Amid der Säure durch Filtrieren von unverändertem und verharztem Keton getrennt. Das erhaltene Filtrat wird nach gegebener Vorschrift auf Säureamid und Säure verarbeitet.

Das Phenylisovalerylamid, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3.CONH_2)$, schmilzt bei 118°; es ist leicht löslich in Alkohol und Äther. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem

---

[1]) Freiburger Dissertation 1890.

Wasser, wobei es in glänzenden, etwas gelblich schimmernden Blättchen erhalten wird, wird es vollständig vom anhängenden Schwefel befreit. Die Ausbeute an Amid betrug 14—15 % des angewandten Ketons.

	Berechnet für $C_{11}H_{15}ON$:	Gefunden:
N	7,91	8,11 %.

Die Phenylisovaleriansäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3.CO_2H)$, schmilzt bei 67,5°, aus alkaholisch-wäßrigen Lösungen kristallisiert sie in kleinen, flachen Blättchen. Die Ausbeute an Säure beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 190° bis 200° betrug nur 2 %; dieselbe war überdies durch erhebliche Mengen von Benzoesäure verunreinigt. Wird jedoch der Röhreninhalt nicht über 180° erhitzt, dann steigt die Ausbeute an Säure auf etwa 6 %. Die Ausbeute an Amid betrug in diesem Falle aber nur 4 %.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	74,16	73,91 %
H	7,86	8,18 „.

Das Baryumsalz, durch längeres Kochen der Säurelösung mit Baryumcarbonat erhalten, kristallisiert in farblosen Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	27,90	27,99 %.

Das Silbersalz fällt aus einer Lösung des Baryumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat als unlösliches, weißes Pulver aus. Am Lichte färbt es sich rasch dunkel.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	37,80	37,92 %.

Versuche mit Phenylhexylketon, $C_6H_5.CO(CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3)$.

Je 2 g dieses von Krafft dargestellten Ketons wurden mit 9 g Schwefelammonium und 1 g Schwefel 8 Stunden lang auf 180°—190° erhitzt. Nach dem Erkalten waren die Röhren mit einer großen Menge von Kriställchen angefüllt. Das Produkt, wie gewöhnlich bearbeitet, lieferte bis zu 25 % eines Säureamides, dessen Untersuchung jedoch ergab, daß nicht das erwartete Phenylheptansäureamid, sondern das Önanthsäureamid vom Schmelzpunkt 95° vorlag.

	Berechnet für $C_7H_{15}ON$:	Gefunden:
N	10,85	11,07 %.

Eine Säure konnte aus dem Reaktionsprodukt nicht gewonnen werden. Wurde das erhaltene Amid aber verseift, so entstand die Heptansäure, $C_7H_{14}O_2$.

	Berechnet für $C_{14}H_{26}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	34,68	34,49 %.

Versuche mit Phenylpentadecylketon, $C_6H_5.CO.C_{15}H_{31}$.

Das Keton wurde nach der von Krafft[1]) veröffentlichten Vorschrift dargestellt. Wir beabsichtigten, dasselbe in die hochmolekulare Phenylpalmitinsäure überzuführen. Zu diesem Zwecke wurden 2 g des Ketons mit 9 g Schwefelammonium und 1 g Schwefel im geschlossenen Rohr auf 170°—180° erhitzt. In allen Röhren war nach dem Erhitzen ein so starker Druck, daß der ganze Inhalt beim Öffnen derselben herausgeschleudert wurde. Aus 16 Röhren wurde nur eine so geringe Menge eines Säureamids erhalten, daß an eine genauere Untersuchung desselben nicht gedacht werden konnte. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produkts war nicht einheitlich. Seine Hauptmenge schmolz bei 127° und dürfte demnach wohl Benzamid gewesen sein. In sehr geringer Ausbeute konnte aus dem Reaktionsgemisch auch eine sauer reagierende Substanz erhalten werden, die sich durch Sublimation in 2 Körper zerlegen ließ. Die sublimierende Säure schmolz bei 118°—120° und war jedenfalls Benzoesäure; die nicht sublimierende Säure zeigte einen Schmelzpunkt von 44°—45°; sie war vermutlich unreine Palmitinsäure. — Neben diesen Substanzen und neben unverändertem Keton enthielten die Röhren eine Menge Harze, aus denen es nicht gelungen ist, einheitliche Körper zu isolieren. Alle Änderungen, die mit den Versuchsbedingungen angestellt wurden, um zu einem günstigeren Resultat zu gelangen, blieben erfolglos.

Unsere Resultate führen somit zu dem Schlusse, daß die Darstellung von Phenylcarbonsäuren aus fettaromatischen Ketonen mit Hilfe der Willgerodtschen Reaktion begrenzt ist. Steigende Kohlenstoffatomzahl in den Alkylen bedingt sinkende Ausbeute an Säureamiden und Säuren und führt schließlich zur Spaltung der Ketone und zum gänzlichen Versagen dieser Reaktion. — Nach unseren Versuchen können Phenylheptan- und Phenylhexdekansäure auf diesem Wege nicht mehr dargestellt werden.

Freiburg i. B., den 29. März 1909.

---

[1]) Ber. 17, 1378.

Aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färberei-Technik der Technischen Hochschule zu Dresden.

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen.

7. Mitteilung.

Über die Anwendung der Sulfitreaktion auf einige Ana(1,5)-Derivate des Naphtalins;

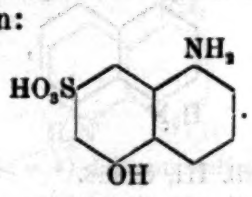
von

H. Th. Bucherer und A. Uhlmann.

A. Theoretischer Teil.

Die Bedingung, der eine Aminonaphtolsulfonsäure zu genügen hat, um Polyazofarbstoffe von der Art des Diaminschwarz zu liefern, ist die, daß nach Kuppelung eines p-Diamins mit zwei Molekülen einer solchen Säure zum Diaszofarbstoffe diazotierbare Aminogruppen vorhanden sind, welche die Weiterentwicklung des Farbstoffes gestatten. Da o-Aminoazofarbstoffe in der Regel nicht weiter diazotierbar sind, so war damit, wenn man von p-Diaminodisazofarbstoffen absieht, von selbst die Notwendigkeit gegeben, die Aminonaphtolsulfonsäure so zu kuppeln, daß die Azogruppe und die später zu diazotierenden Aminogruppen sich auf 2 Kerne verteilen.

Es hat sich nun gezeigt[1]), daß ähnlich wie die γ-Säure (2,8,6-) und die J-Säure (2,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure) sich eine Säure verhält, die mit dem Namen M-Säure belegt wurde. Sie ist höchst wahrscheinlich eine 1,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure der Konstitution:

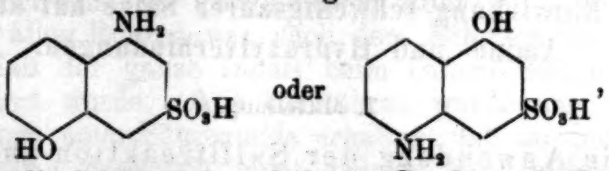


[1]) D. R. P. 57327 Frdl. III, S. 687.

Nach den Angaben der Patentschrift[1]) wird sie erhalten aus 1,5,7 (?)-Naphtylamindisulfonsäure[2]) durch Verschmelzen mit Alkalien bei ca. 170°.

Außerdem kann man sie darstellen aus der 1,5,3 (= 7)-Naphtylendiaminsulfonsäure durch Behandeln mit Wasser unter Druck bei 160°.[3])

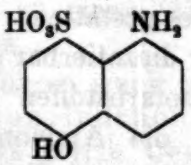
Aus der letztgenannten Darstellungsweise ergeben sich für ihre Konstitution die beiden Möglichkeiten:



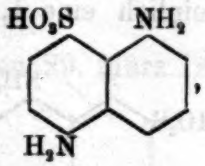
von denen die letztere einen höheren Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt, wie auch aus unseren eigenen Versuchen hervorgeht.

Die Brauchbarkeit der M-Säure beruht darauf, daß die Sulfongruppe in 7-Stellung bei der Kuppelung in alkalischer Lösung die Azogruppe in 6-Stellung treibt. Die gleiche Fähigkeit müßte auch die Sulfongruppe in 8-Stellung besitzen. Auch sie sollte die Bildung von o-Oxyazofarbstoffen veranlassen.

Deshalb war zu erwarten, daß die 1,5,8-Aminonaphtolsulfonsäure:



ähnliche Eigenschaften besitzen würde wie die M-Säure. Es schien daher von Interesse, diese Säure, die bisher nicht bekannt war, zu gewinnen. Es lag nahe, sie unter Anwendung der Sulfitreaktion aus der entsprechenden 1,5,4 (= 8)-Naphtylendiaminsulfonsäure,



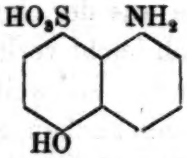
[1]) D. R. P. 73276 Frdl. III, S. 488.
[2]) D. R. P. 69555 Frdl. III, S. 433.
[3]) P. A. C. 5369 Cassella & Cie.

darzustellen, da die Sulfitreaktion ein Mittel an die Hand gibt, mit ziemlicher Leichtigkeit aromatische Amino- in Hydroxylverbindungen und umgekehrt umzuwandeln.

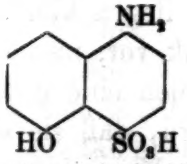
Bei der Einwirkung von Bisulfit auf die 1, 5, 4 (= 8)-Naphtylendiaminsulfonsäure sind drei Möglichkeiten ins Auge zu fassen. Entweder die Aminogruppe in 1 wird abgespalten oder die in 5 oder beide gleichzeitig.

Die letztere Möglichkeit scheidet nach den bisherigen Erfahrungen aus auf Grund der auch von uns wiederum als zutreffend befundenen Tatsache, daß bei der Einwirkung von Bisulfit auf Naphtylendiamine zunächst nur ein Molekül Ammoniak abgespalten wird unter Bildung von Aminonaphtolschwefligsäureestern.[1]) Diese Ester sind der Umkochung nicht weiter fähig. Die zweite Aminogruppe wird auffallenderweise durch die veresterte Gruppe vor dem Umkochen geschützt.

Es bleiben die beiden Möglichkeiten übrig, daß die 1,5,8- oder die 1,5,4-Aminonaphtolsulfonsäure entsteht:



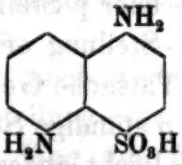
1,5,8-Aminonaphtolsulfonsäure.



1,5,4-Aminonaphtolsulfonsäure.

Da aber nach den bisherigen Erfahrungen die Sulfongruppe in p-Stellung einen merklich fördernden Einfluß auf die Umkochung ausübt — bekanntlich wirkt die Sulfongruppe in o- und m-Stellung bei α-Derivaten in umgekehrtem Sinne, nämlich reaktionshindernd — so folgt daraus, daß von vorstehend erwähnten beiden Möglichkeiten die erstere bei weitem größere Wahrscheinlichkeit besitzt.

Zwecks Darstellung der 1, 5, 8 (= 4)-Naphtylendiaminsulfonsäure gingen wir aus vom technisch leicht zugänglichen 1,5-Naphtylendiamin und suchten durch Sulfonieren zur



1, 5, 8 (= 4)-Diaminosulfonsäure

[1]) Bucherer, dies. Journ. [2] 69, 57 (1904).

zu gelangen. Man konnte nach allen bisherigen Beobachtungen mit Bestimmtheit erwarten, daß die Sulfongruppe in p-Stellung zu einer der Aminogruppen eintreten würde, wie dies auch z. B. beim 1,8-Naphtylendiamin der Fall ist, welches in guter Ausbeute die 1,8,4 (= 5)-Diaminosulfonsäure liefert.

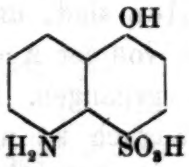
Die von uns erhaltene Diaminosulfonsäure, die wir der Kürze halber fortan mit S_1 bezeichnen wollen, ergab bei der ersten Umkochung eine Aminonaphtolsulfonsäure, welche einer zweiten Umkochung zur entsprechenden Dioxysäure Widerstand entgegensetzte. Dieses Ergebnis läßt nicht ohne weiteres den Schluß zu, daß die Sulfongruppe in o-Stellung eingetreten ist und nun in dieser Stellung einen schützenden Einfluß auf die zweite Aminogruppe ausübt. Es ist auch von anderen Aminonaphtolsulfonsäuren, z. B. der 1,8,5-Aminonaphtolsulfonsäure, bekannt, daß sie sich der zweiten Umkochung widersetzen, obwohl die Sulfongruppe in einer neutralen Stellung sich befindet.

Es liegen hier sehr interessante Fälle aus der chemischen Dynamik vor, insofern als von zwei an sich leicht verlaufenden Reaktionen eine unter besonderen Umständen so weit bevorzugt wird, daß sie sich zur beinahe ausschließlichen gestaltet. Bei der Einwirkung von Bisulfit auf ein Aminonaphtol sind zwei Fälle möglich, entweder Umkochung der Aminogruppe unter Bildung eines Dioxynaphtalinschwefligsäureesters, oder bloße Veresterung der Hydroxylgruppe, wobei lediglich der entsprechende Aminonaphtolschwefligsäureester entsteht.

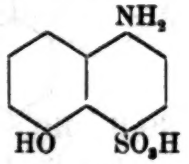
Bei der eben erwähnten 1,8,5-Aminonaphtolsulfonsäure ist durch die paraständige Sulfongruppe die Hydroxylgruppe so stark aktiviert, daß die Aminogruppe beinahe unverändert bleibt, obwohl die 1,5-Naphtylaminsulfonsäure, in welcher gleichfalls die Sulfongruppe in ana-Stellung zur Aminogruppe steht, sich sehr leicht verkocht.

Um die Frage der o- oder p-Stellung der neu eingetretenen Sulfongruppe — eine m-Stellung erscheint ausgeschlossen — zu lösen, wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß eine zu einer Hydroxylgruppe p-ständige Sulfongruppe durch Kochen mit 20-prozent. Salzsäure leicht abgespalten werden kann. Die so erhaltene Aminonaphtolsulfonsäure, die wir künftig mit s_1 bezeichnen, wurde mit 20-prozent. Salzsäure nicht verändert.

Hieraus kann mit Sicherheit gefolgert werden, daß eine p-Stellung zwischen Hydroxyl- und Sulfongruppe ausgeschlossen, also eine Aminonaptholsulfonsäure von der Konstitution

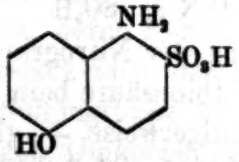


nicht entstanden ist. Die Sulfongruppe ist also offenbar nicht in p-, sondern in o-Stellung zu einer Aminogruppe eingetreten, wenn man nicht die Möglichkeit ins Auge fassen will, daß beim Umkochen mit Sulfit die periständige Aminogruppe der paraständigen gegenüber bevorzugt worden ist, wobei die Säure



entstanden sein müßte. Von dieser Säure wäre dann in Anbetracht ihrer Entstehungsweise, d. h. im Hinblick auf den besonders reaktionsfördernden Einfluß der periständigen Sulfongruppe zu erwarten, daß sie bei der zweiten Kochung mit Bisulfit lediglich unter Veresterung der periständigen Hydroxylgruppe einen Aminonaphtolsulfonsäureschwefligsäureester lieferte und im übrigen auch gegen 20prozent. Salzsäure beständig wäre. Wie aus den nachfolgenden Untersuchungen hervorgeht, trifft diese Annahme aber nicht zu.

Die Säure s_1 würde demnach eine



1,5,2-Aminonaphtolsulfonsäure

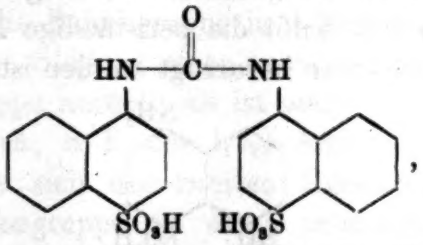
und dementsprechend die Säure S_1 eine 1,5,2-Naphtylendiaminsulfonsäure repräsentieren.

Um obige Annahme noch weiter zu sichern, beschritten wir nunmehr, zur Darstellung der gewünschten 1,5,4(= 8)-Diaminosulfonsäure, den Weg von Nietzki und Zübelen.[1])

[1]) Ber. 22, 451.

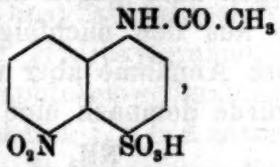
Diese Forscher stellten aus Naphthionsäure (1,4-Naphtylaminsulfonsäure) eine Naphtylendiaminsulfonsäure her, der sie die der Konstitution 1,5,4(= 8)-Naphtylendiaminsulfonsäure beilegten.

Nietzki und Zübelen sind, um bei der Nitrierung die Aminogruppe zu schützen, von der Acetylnaphthionsäure, $CH_3.CO.NH.C_{10}H_6.SO_3H$, ausgegangen. Da Phosgen ($COCl_2$) billig und technisch leicht zugänglich ist und außerdem unter Bildung eines Harnstoffderivates zwei Aminogruppen zu schützen vermag, so wurden Versuche angestellt, Naphthionsäure in die entsprechende Dinaphtylharnstoffdisulfonsäure,

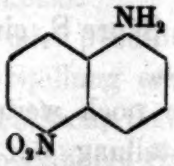


überzuführen. Da aber weder die Harnstoffbildung noch die Nitrierung im erwarteten Maße glatt verlief, so kamen wir wieder auf das Verfahren von Nietzki und Zübelen zu.

Diese Forscher acetylierten mittels Essigsäureanhydrid naphthionsaures Natrium. Das Acetylierungsprodukt wurde dann in konzentrierter Schwefelsäure nitriert und auf diese Weise die in 5 nitrierte Acetylnaphthionsäure,

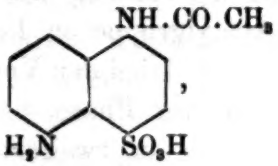


erhalten. Die 5-Stellung der Nitrogruppe geht daraus hervor, daß die Nitroacetylnaphthionsäure beim Kochen mit verdünnten Säuren unter — auffälligerweise — gleichzeitiger Abspaltung der Sulfongruppe in das schon bekannte 1,5-Nitronaphtylamin,

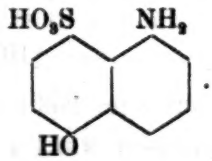


übergeht, welches aus der Lösung seines Salzes mit Alkali ausgeschieden werden kann und, aus Alkohol in roten Blättchen kristallisierend, den Schmelzp. 119° hat.

Durch Reduktion der Nitronaphthionsäure stellten Nietzki und Zübelen die Naphtylendiaminsulfonsäure dar. Durch vorsichtige Reduktion bei niedriger Temperatur haben wir die Acetyldiaminosulfonsäure,

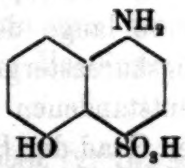


und später daraus durch Verseifen mit Alkali auch die entsprechende Diaminsulfonsäure dargestellt. Diese Diaminosulfonsäure lieferte beim Umkochen die gewünschte und, nach oben erwähnten Tatsachen, erwartete 1,5,8-Aminonaphtolsulfonsäure,



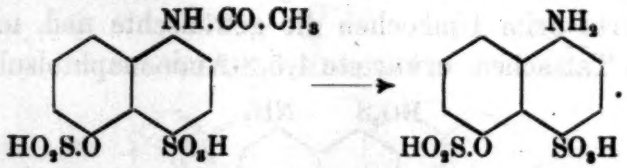
Bewiesen wurde die Richtigkeit unserer Auffassung weiterhin durch Kochen dieser Sulfonsäure mit 20-proz. Salzsäure. Es spaltete sich die Sulfongruppe ab. Erhalten wurde das in Äther lösliche, seinen Eigenschaften nach bekannte 1,5-Aminonaphtol. Die 1,5,4(=8)-Diaminosulfonsäure möge fernerhin mit S_2 und die daraus dargestellte 1,5,8-Aminonaphtolsulfonsäure mit s_2 bezeichnet werden.

Es war von Interesse, auch die unmittelbar bei der Reduktion erhaltene 1,5,4-Acetyldiaminosulfonsäure auf ihre Umkochbarkeit zu untersuchen. Es resultierte tatsächlich eine Aminonaphtolsulfonsäure, deren Farbstoffe von denjenigen der Säure s_2 leicht zu unterscheiden sind und aus der ferner mit 20-proz. Salzsäure die Sulfongruppe nicht abgespalten werden kann. Beim nochmaligen Umkochen geht sie in Dioxysulfonsäure über. Man kann daraus schließen, daß diese Aminonaphtolsulfonsäure, die wir fortan mit s_3 bezeichnen wollen, die folgende Konstitution hat:



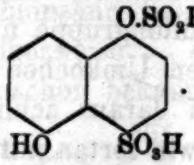
1,5,4-Aminonaphtolsulfonsäure.

Die Reaktion ist also bei der Acetyldiaminosulfonsäure anders als bei der Diaminosulfonsäure verlaufen. Was den speziellen Verlauf der Umkochung angeht, so ist ohne Zweifel anzunehmen, daß eine Umkochung der Diaminogruppe in 5- und Verseifung der Acetylgruppe in 1-Stellung stattgefunden hat. Die Umkochung muß dabei der Verseifung vorangegangen sein, so zwar, daß in erster Phase die Acetylverbindung des Esters entstand und dann in zweiter Phase die Verseifung dieser Verbindung zu 1,5,4-Aminonaphtolsulfonsäureschwefligsäureester stattfand:



Dies erhellte auch aus dem Befunde, daß neben der Säure s_3 keine Säure s_2 nachzuweisen war. Denn wäre teilweise eine Verkochung der Aminogruppe in 5 und teilweise eine Verseifung vor sich gegangen, so wäre in dem Maße der Verseifung die Aminogruppe in 1 reaktionsfähig und die in 5 reaktionsunfähig geworden, d. h. es hätte neben der Säure s_3 die Säure s_2 entstehen müssen.

Die Reaktion blieb indes bei dem SO_2-Ester der 1,5,4-Aminonaphtolsulfonsäure nicht stehen. Ein Teil des Schwefligsäureesters wurde hydrolysiert und in demselben Maße die zur Sulfongruppe p-ständige Aminogruppe in 1 reaktionsfähig gemacht, d. h. sie wurde nun auch umgekocht und gab Anlaß zur Entstehung der Dioxynaphtalinsulfonsäure bzw. des entsprechenden Schwefligsäureesters:



Da, wie bereits oben erwähnt, eine zweite Aminogruppe in einem Naphtalinkern so lange der Umkochung widersteht, als noch eine Schwefligsäureestergruppe vorhanden ist, so kann die Menge der entstandenen Dioxynaphtalinsulfonsäure ein Maß abgeben für den Grad der Hydrolyse des s_3-Schwefligsäureesters.

Das Verhalten der Säure s_3 gegen Bisulfit steht in Analogie zum Verhalten der 1,8,4-Aminonaphtolsulfonsäure.

In beiden Fällen handelt es sich um die Umkochung einer zu einer Sulfongruppe p-ständigen Aminogruppe, der gegenüber die an sich theoretisch mögliche Veresterung der ana- bzw. peri-ständigen Hydroxylgruppe nicht in Betracht kommt. Auch hier wieder macht sich in auffallender Weise der reaktionsfördernde Einfluß der Sulfongruppe bemerkbar, allerdings im entgegengesetzten Sinne wie bei der Säure s_2, bei der die Sulfongruppe die Bildung der Dioxysäure direkt verhindert.

Es liegen die Verhältnisse bei der Entstehung der Säure s_3 ähnlich wie beim Kondensationsprodukt aus 1, 8, 4(= 5)-Naphtylendiaminsulfonsäure und Aceton.[1]) Kocht man nämlich die nicht mit Aceton kondensierte 1,8,4(= 5)-Diaminosulfonsäure mit Bisulfit, so wird die in p-Stellung zur Sulfongruppe stehende Aminogruppe umgekocht. Die demgemäß erhaltene 1,8,5-Aminonaphtolsulfonsäure läßt sich, wie oben bereits erwähnt, nicht weiter umkochen, sondern nur verestern.

Kocht man dagegen das Kondensationsprodukt aus 1, 8, 4 (= 5)-Diaminosulfonsäure und Aceton um, so wird die Aminogruppe in 8 umgekocht, weil durch die Inaktivierung der p-ständigen Aminogruppe die zur Sulfongruppe ana-ständige Aminogruppe reaktionsfähig geworden ist; und da während des Umkochens die Abspaltung des inaktivierenden Acetonrestes als zweite Phase zeitlich nach der Umkochung verläuft, so resultiert der Schwefligsäureester der 1,8,4-Aminonaphtolsulfonsäure. Letztere Säure (aus dem Ester durch Verseifen leicht erhältlich) geht durch weiteres Umkochen mit Sulfit in 1, 8, 4 (= 5)-Dioxynaphtalinsulfonsäure über.

Um die durch Umkochung der Säure s_3 entstandene Dioxysäure mit der durch Sulfonieren von 1,5-Dioxynaphtalin erhältlichen Sulfonsäure vergleichen zu können, wurde eine Sulfonierung des Dioxynaphtalins ausgeführt.[2]) Es zeigte sich jedoch, daß unter den von uns eingehaltenen Bedingungen wahrscheinlich zwei isomere Verbindungen entstehen, die sich,

---

[1]) S. Bucherer, dies. Journ. [2] 70, 349.
[2]) D. R. P. 41934. Frdl. I, S. 398.

allerdings nicht mit vollkommener Schärfe, in der Weise trennen lassen, daß man die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung mit Kalk behandelt. Dabei geht die eine Säure, wahrscheinlich 1,5,2-Dioxysulfonsäure, als Kalksalz in Lösung, während die Isomere in schwerlöslicher Form im Gips zurückbleibt.

Die aus der Säure s_3 erhaltene Dioxynaphtalinsulfonsäure wurde dann mit Ammoniumsulfit und überschüssigem Ammoniak unter geeigneten Bedingungen amidiert. Es entstand zunächst wieder die Säure s_3, ein Umstand, der erneut zeigt, wie auch bei der Umkehrung des Prozesses, d. h. bei der Amidierung, diejenige Hydroxylgruppe bevorzugt wird, die in p-Stellung zur Sulfongruppe steht.

Durch weitere Amidierung entstand die 1,5,4(=8)-Diaminosulfonsäure (S_2). Aus dieser ließ sich auffälligerweise schon durch weitere Einwirkung von Ammoniumsulfit die Säure s_2 gewinnen, so daß also die Säure s_3 über die Säure S_2 in Säure s_2 umgewandelt zu werden vermag.

Durch Umkochen von 1,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure M mit Bisulfit wurde 1,5,7-Dioxynaphtalinsulfonsäure gewonnen und dadurch ein weiterer Beitrag zur Konstitution der M-Säure geliefert, insofern als diese Tatsache dafür spricht, daß die Sulfongruppe nicht in 3-, sondern in 7-Stellung steht. Im ersteren Falle wäre eine Umkochung nach den bisherigen Erfahrungen, daß die m-Stellung einer Sulfongruppe zu einer Aminogruppe bei α-Derivaten den Ersatz dieser Aminogruppe durch die Hydroxylgruppe beim Behandeln mit Bisulfit hindert, unmöglich gewesen.

Zum Schluß wurde auch versucht, Farbstoffe aus der Säure s_2 darzustellen. Die Säure s_2 wurde sowohl in sodaalkalischer als auch in schwach essigsaurer Lösung mit tetrazotiertem Benzidin zu den entsprechenden Disazofarbstoffen gekuppelt, diese nach Art der Salzfarben auf Baumwolle ausgefärbt, auf der Faser mit Nitrit diazotiert und mit β-Naphtol weiter entwickelt zu den Tetrakisazofarbstoffen.

B. Experimenteller Teil.

I.

a) Sulfonierung von technischem 1,5-Naphtylendiaminsulfat.

Das zur Verfügung stehende technische 1,5-Naphtylendiaminsulfat hatte ein dunkelbraunes Aussehen. Eine Untersuchung des technischen Produktes auf seinen Gehalt an reinem Diaminsulfat ergab 92,2 % kuppelungsfähige Substanz, auf Diaminsulfat gerechnet.

Zunächst wurden Sulfonierungsversuche im Kleinen mit je 10 g Substanz auf 50 g Monohydrat auf dem Wasserbade und im Ölbade bei 105° bis zu 2 Stunden ausgeführt. Sie ergaben keine vollständige Sulfonierung. Indes ließ sich die entstandene Sulfonsäure S_1 in ziemlicher Reinheit und Ausbeute (ca. 7 g) isolieren. Zu diesem Zwecke wurde die Reaktionsmasse in 100 ccm Wasser gegossen, abkühlen gelassen, wodurch ein dicker, dunkelbrauner Brei entstand, abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Die erhaltene Sulfonsäure S_1 ergab nach dem Trocknen auf Tonteller eine hellgraue Masse.

Zur weiteren Reinigung wurde sie mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, mit Natriumacetatlösung bis zur, auf Lackmus, alkalischen Reaktion versetzt und dadurch als leicht lösliches Natriumsalz in Lösung gebracht. Die filtrierte braune Lösung wurde mit Tierkohle gekocht, abfiltriert und aus dem Filtrate die freie Säure mit konzentrierter Salzsäure als weiße Kristallmasse ausgefällt, diese wieder abgesaugt und auf Tonteller getrocknet.

Um indes die Sulfonierung bis zum völligen Verschwinden der Diaminreaktion zu treiben, wurden 10 g Diaminsulfat mit 60 g eines Oleums von 5 % SO_3-Gehalt im Ölbade bei 105° erhitzt. Schon nach einer Stunde war die Diaminreaktion fast ganz verschwunden. Dieses Resultat führte dazu, diesen Ansatz im Großen auszuführen.

100 g Diaminsulfat wurden mit 600 g 5prozent. Oleums $1^1/_2$ Stunde lang im Ölbade unter öfterem Umrühren auf 105° gehalten, dann abkühlen gelassen und in 1 Liter Wasser unter Rühren eingetragen. Nach dem Abkühlen des erhaltenen tief-

braunen Breies wurde abgesaugt. Versuche, aus dieser Rohsäure reine Diamino- oder Aminonaphtolsulfonsäure zu gewinnen, schlugen fehl.

Das zwang uns dazu, das technische Diaminsulfat vor der Sulfonierung einer Reinigung zu unterwerfen.

b) Reinigung von technischem 1,5-Naphtylendiaminsulfat.

100 g technisches Diaminsulfat (ca. 0,4 Mol.) wurden mit 70 g Natriumbicarbonat (o,8 Mol.) und wenig Wasser verrührt, wobei sich die freie Diaminbase ausschied. Die ganze Masse wurde einmal kurz aufgekocht, die in heißem Wasser lösliche Base durch Abkühlen der Flüssigkeit wieder ausgeschieden, nach dem Erkalten mitsamt dem Schmutze abfiltriert und das Sulfat mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion mit $BaCl_2$ mehr gab. Der erhaltene Kuchen wurde mit 800 ccm (0,8 Mol.) verdünnter Salzsäure bis zur schwach mineralsauren Reaktion versetzt, wobei die Base als ziemlich leicht lösliches salzsaures Salz in Lösung ging und der Schmutz ungelöst blieb. Die einmal aufgekochte Lösung wurde vom Schmutz durch Abfiltrieren getrennt. Das Filtrat wurde mit einer hinreichenden Portion Tierkohle versetzt, nochmals kurz aufgekocht und wieder filtriert. Wurden sofort unter Umrühren und Kühlen mit Wasser 50 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben, so schied sich das Diaminsulfat als weiße Kristallmasse aus, die sofort abgesaugt wurde und sich auf Fließpapier ohne Färbung trocknen ließ. Zur Erhöhung der Ausbeute kann man den erhaltenen Schmutzkuchen nochmals mit Wasser auskochen. Es wurden so aus 100 g technischem Produkte 65 g reines Diaminsulfat gewonnen. Eine weitere Reinigung von 100 g Rohdiamin ergab eine ähnliche Ausbeute von 70 g.

Kristallwasserbestimmung: 2,459 g gereinigtes Diaminsulfat, bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknet, ergaben eine Gewichtsabnahme von 0,103 g. Bei Anwesenheit von einem Mol. Kristallwasser hätte sie 0,162 g betragen müssen. Auch nach zweistündigem Trocknen bei 115° fand keine weitere Gewichtsabnahme statt. Der gefundene, nicht ganz an den theoretischen heranreichende Wert ist wahrscheinlich durch teil-

weises Verwittern der mit einem Mol. Kristallwasser behafteten Substanz beim Trocknen an der Luft zu erklären.

c) Sulfonierung von gereinigtem 1,5-Naphtylendiaminsulfat.

100 g gereinigtes Diaminsulfat wurden mit 600 g 5 prozent. Oleum $1^1/_2$ Stunde lang auf dem Ölbade bei 100° bis höchstens 110° in einem Wittschen Kolben gerührt. Um das vorhandene Kristallwasser zu binden, wurden nachträglich noch 100 g 25 prozent. Oleum in die zuvor erkaltete Lösung gegeben und dann weiter erwärmt. Nachdem wesentliche Mengen unveränderten Diaminsulfats durch Farbstoffbildung nicht mehr nachzuweisen waren, wurde die erkaltete Masse zur Gewinnung der Sulfonsäure S_1 in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet.

1,0675 g der gereinigten Diaminosulfonsäure S_1, die eine Nacht nach dem Umkristallisieren auf Tonteller gelegen hatte, wurden bei 108° getrocknet und ergaben nach erreichter Gewichtskonstanz eine Abnahme von 0,2081 g = 19,49 % von der wasserhaltigen Substanz. Theoretisch hätte sich bei Anwesenheit von 3 Mol. Kristallwasser eine Abnahme von 18,49 % ergeben müssen. Das Zuviel an Wasser von 1 % erklärt sich aus der offenbar noch nicht völligen Lufttrockenheit. Es kann also ein Gehalt von 3 Mol. Kristallwasser als wahrscheinlich angenommen werden.

0,1237 g Substanz ergaben bei 19° und 753,2 mm 12,6 ccm N.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2SO_3$ = 238,22:	Gefunden:
N	11,78	11,55 %.

d) Umkochung der aus gereinigtem Diaminsulfat erhaltenen Diaminosulfonsäure S_1 mittels Bisulfit zur Aminonaphtolsulfonsäure s_1.

Die Hälfte des erhaltenen Kuchens der Diaminosulfonsäure S_1 wurde ungereinigt mit $^1/_2$ kg Bisulfitlösung von 36° Bé erst auf dem Wasserbade in einem Kolben angewärmt und dann unter Rühren am Waltherschen Rückflußkühler 12 Stunden lang gekocht. Das Fortschreiten der Umkochung war daran zu erkennen, daß die in Bisulfit schwer lösliche

Diaminosulfonsäure mehr und mehr in Lösung ging, indem der lösliche Schwefligsäureester sich bildete.

Nach 12-stündigem Kochen war, wie eine herausgenommene Probe erkennen ließ, die Diaminosulfonsäure umgekocht. Der ganze Ansatz wurde darauf erkalten gelassen, abfiltriert, dann mit Tierkohle auf dem Wasserbade etwas angewärmt, wieder erkalten gelassen, abgesaugt, mit 150 ccm konzentrierter Natronlauge versetzt behufs Verseifung des entstandenen Schwefligsäureesters, dann wurde nochmals etwas Tierkohle zum Entfärben zugegeben, abgesaugt und schließlich mit 325 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, um alles Bisulfit zu zerstören. Daraufhin fiel eine Aminonaphtolsulfonsäure als Produkt der ersten Umkochung der Säure S_1 aus.

Sie wurde mit der Mutterlauge einige Stunden lang stehen gelassen und dann abgesaugt. Man erhielt eine ziemlich helle Säure. Diese wurde zur weiteren Reinigung mit Natronlauge und Acetat gelöst, etwas erwärmt und mit konzentrierter Salzsäure wieder ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Tonteller getrocknet.

Zwecks Analyse wurden 3,444 g der betreffenden Substanz bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug 0,414 g = 12,02 %, bei Anwesenheit von 2 Mol. Kristallwasser hätte er 13,09 % betragen müssen. Der Aminonaphtolsulfonsäure sind demnach wohl 2 Mol. Kristallwasser zuzusprechen. Sie war aber offenbar beim Trocknen auf Tonteller schon etwas verwittert.

0,2272 g Substanz ergaben bei 17° und 757,5 mm 11,35 ccm N.

	Berechnet für $C_{10}H_9NSO_4$ = 239,21:	Gefunden:
N	5,87	5,75 %.

Bei dem Versuche, sie nochmals mit Bisulfit umzukochen, trat keine weitere Veränderung ein. Auch durch Kochen mit 20-prozent. Salzsäure konnte keine Abspaltung der Sulfongruppe herbeigeführt werden.

Der Säure s_1 kommt deshalb aus den im theoretischen Teile erwähnten Gründen die Konstitution einer 1,5,2-Aminonaphtolsulfonsäure zu; die Säure S_1 würde demnach als eine 1,5,2-Naphtylendiaminsulfonsäure zu bezeichnen sein.

II.

a) Darstellung von Dinaphtylharnstoffdisulfonsäure.

25 g technisches Naphthionat ($^1/_{10}$ Mol.) wasserfrei wurden mit 21 g ($^2/_{10}$ Mol.) calcinierter Soda in 300 ccm Wasser gelöst und in diese Lösung Phosgen eingeleitet.

Nach einstündigem Einleiten waren noch 48 % der angewendeten Naphthionsäure, nach weiterem halbstündigen Einleiten 18 % der angewendeten Naphthionsäure vorhanden.

Nach im ganzen zweistündigem Einleiten konnten noch 5 % der angewendeten Naphthionsäure festgestellt werden.

Zur Neutralisation der ihm anhängenden Säure mit Bicarbonat versetzt, löst sich der Harnstoff in wenig heißem Wasser und scheidet sich beim Erkalten, allerdings langsam, wieder aus. Schneller geht dieses Ausscheiden auf Zusatz von Alkohol vor sich.

Die gesamte Menge des Harnstoffes wurde nach diesen Vorversuchen zwecks Reinigung zunächst auf einem Büchnertrichter abgesaugt. Der erhaltene Kuchen wog in feuchtem Zustande 60 g.

Er wurde in wenig kaltem Wasser aufgeschlämmt und von der noch anhängenden Säure durch Neutralisation mit Bicarbonat befreit. Die Suspension, einmal aufgekocht, wurde mit so viel Wasser versetzt, daß sich sämtlicher Harnstoff eben löste. Die erhaltene dunkle Lösung wurde heiß durch ein Faltenfilter filtriert. Beim Erkalten schied sich der Harnstoff wieder aus. Die noch in ihm befindliche Naphthionsäure wurde durch Auswaschen des auf einem Büchnertrichter abfiltrierten Harnstoffes mit Natriumsulfatlösung entfernt. Dieser so gereinigte Harnstoff kuppelt mit Diazolösung nur noch ganz wenig. Nach mehrmaligem Umkristallisieren ließ er überhaupt keine Reaktion mit Diazolösung mehr erkennen. Auf Tonteller getrocknet, ergab er eine Ausbeute von 11 g = 41 % der Theorie.

Diese Operation, die im Kleinen mit fast quantitativer Ausbeute durchführbar war, liefert demnach im Großen bei weitem nicht dieselbe gute Ausbeute.

317 g technisches Naphthionat (1 Mol.) wurden mit dem Doppelten der berechneten Menge Soda, 106 g (1 Mol.), in

4 Liter Wasser gelöst. In die filtrierte Lösung wurde unter kräftigem Rühren Phosgen eingeleitet und von Zeit zu Zeit geprüft, ob die Reaktion auf Phenolphtaleinpapier noch sodaalkalisch war. Von Zeit zu Zeit wurden 10 ccm der Reaktionsflüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit n/10-Diazolösung titriert. Da die Lösung nach 5-stündigem Einleiten von Phosgen anfing zu schäumen, so wurde durch erneute Zugabe von 106 g Soda (1 Mol.) die alkalische Reaktion wieder hergestellt. Das gleiche geschah nach siebenstündigem Einleiten von Phosgen.

Es wurden durch Titration folgende Resultate erhalten:

Nach	verbrauchte Diazolösung	noch vorhandenes Naphthionat
4 Std.	26,5	ca. 86 %
5 „	24,2	ca. 75 „
7 „	16,5	ca. 54 „
8 „	16,0	ca. 52 „
9 „	16,0	ca. 52 „.

Da trotz weiteren Einleitens ein Fortschreiten der Reaktion nicht zu bemerken war, wurde der ausgeschiedene Harnstoff auf einem Büchnertrichter abfiltriert, mit Natriumsulfatlösung gewaschen und auf Tonteller getrocknet. Er wog 212 g, war also stark salzhaltig. Er kuppelte nur noch wenig und zeigte keine Chlorreaktion mehr. Auch war die Diazotierbarkeit gering.

1 Liter von dem 4 Liter betragenden Filtrate wurde in einstündigen Zwischenräumen dreimal mit je 25 g ($^1/_4$ Mol.) calcinierter Soda versetzt und alsdann unter Rühren mit Phosgen behandelt. Nach 6 Stunden verbrauchten 5 ccm des Reaktionsproduktes 4,1 ccm n/10-Diazolösung = 3280 ccm auf 4 Liter gerechnet. Es waren also ca. 33 % des angewendeten Naphthionats noch vorhanden, d. h. ca. 25 g in 1 Liter.

Es scheint aus diesen Erfahrungen mit ziemlicher Sicherheit hervorzugehen, daß einer der Faktoren, die die Ausbeute an Harnstoff regeln, die Konzentration ist. Bei einer künftigen Darstellung des Harnstoffes im Großen würde man deshalb vielleicht am besten tun, das Naphthionat mit ganz wenig Wasser aufzuschlämmen, Phosgen einzuleiten und dann weitere Mengen Naphthionats in festem Zustande einzutragen.

Eine Probe des reinen Harnstoffs, in etwas Wasser gelöst, mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure und Nitritlösung versetzt, ließ, in sodaalkalische R-Salzlösung gegossen, durch eintretende Rotfärbung das Vorhandensein von Diazoverbindung erkennen.

Derselbe Harnstoff, in Wasser gelöst, mit verdünnter Essigsäure angesäuert und mit Nitritlösung versetzt, gab mit sodaalkalischer R-Salzlösung keine Farbstoffbildung. Es hatte demnach durch die schwächere Essigsäure weder eine Verseifung, noch durch die salpetrige Säure eine Nitrosierung stattgefunden.

Nachdem diese Lösung aber über Nacht mit Essigsäure und salpetriger Säure gestanden hatte, ergab sich Bildung eines roten Farbstoffes beim Eingießen in sodaalkalische R-Salzlösung.

Auffälligerweise erwies sich der reine Harnstoff, mit konzentrierter Schwefelsäure angerührt und über Nacht stehen gelassen, weder kuppelungsfähig, noch diazotierbar.

Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade mit konzentrierter Natronlauge war das Produkt diazotierbar und kuppelungsfähig. Bei Anwendung von verdünnter Natronlauge trat diese Erscheinung schwächer auf.

b) Nitrierung des Harnstoffs.

10 g des gereinigten Harnstoffs wurden in einem vorher mit Eis gekühlten Mörser mit der fünffachen Menge konzentrierter Schwefelsäure angerieben, wobei er sich jedoch stark zusammenklumpte und nur zum Teile sich anreiben ließ. Es wurde nun die berechnete Menge Salpetersäure (4 g 63-prozent. Säure) mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure vermischt, unter Beibehaltung der Kühlung mit Eis, langsam eingetragen, wobei Braun- bis Gelbfärbung eintrat, gleichzeitig machte sich ein Geruch nach salpetriger Säure bemerkbar. Das Nitrierungsgemisch wurde auf Eis gegossen. Am anderen Morgen zeigte sich das Produkt nicht kuppelungsfähig, wohl aber hatte sich durch die entstandene salpetrige Säure ein Diazokörper gebildet, der mit alkalischer R-Salzlösung einen roten Farbstoff ergab.

Die Ausbeute an nitriertem Harnstoff war so gering, daß eine erneute Darstellung in größerem Maßstabe vorgenommen wurde.

Da der erhaltene Harnstoff vermutlich viel Natriumsulfat aus der zum Waschen benutzten konzentrierten Natriumsulfatlösung (s. o.) enthielt, so schien es ratsam, dieses in der Hauptsache zu entfernen, um den Bedarf an HNO_3 besser bemessen zu können.

Aus 75 g des Rohharnstoffes wurden 40 g umkristallisiertes Produkt erhalten.

Die 5-fache Menge konzentrierter Schwefelsäure (200 g) wurde am Rührwerk in einem Becherglase durch Eis von außen auf ca. + 2° abgekühlt, und langsam in kleinen Portionen unter Rühren der Harnstoff eingetragen, so daß sich keine größeren Klumpen bilden konnten. Die Temperatur stieg dabei nicht über 10°. Zur weiteren guten Verteilung wurde längere Zeit weiter gerührt. Darauf wurde die berechnete Menge Salpetersäure, 15 g = 12 ccm 63-prozent. Säure, mit 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt, allmählich zugetropft. Die Innentemperatur stieg nicht über 16°. Die Masse färbte sich von Blaugrün zu Hellbraun. Sie wurde noch eine halbe Stunde lang weiter gerührt und dann auf Eis gegossen. Beim Durcheinanderrühren erwärmte sich das Reaktionsprodukt auf 32°, wobei Entwicklung von salpetriger Säure auftrat. Die weitere Verarbeitung des Nitrierungsproduktes führte auch diesmal nicht zum Ziel, so daß die Versuche in dieser Richtung endgültig aufgegeben wurden.

c) Versuch zur Darstellung einer Carbaminsäure R.NH.COOH aus Naphthionsäure.

Da trotz dreistündigen Einleitens von Phosgen die Menge des vorhandenen Naphthionats nicht unter 50 % heruntergehen wollte, so lag die Vermutung nahe, daß ev. im statu nascendi auftretendes CO_2 einen Teil des Naphthionats in eine Carbaminsäure R.NH.COOH umgewandelt hätte, die sich, da sie voraussichtlich nicht kuppelungsfähig und nicht diazotierbar ist, der Beobachtung bisher entzogen haben könnte. Zur Klärung dieser Frage wurde folgender Versuch angesetzt:

1 g Naphthionat (ca. $^4/_{1000}$ Mol.) und 3,4 g Bicarbonat (ca. $^4/_{100}$ Mol.) wurden in ca. 50 ccm Wasser gelöst und im Einschlußrohre 18 Stunden lang auf 100° erwärmt. Die Lösung hatte sich ein wenig dunkel gefärbt. Ihre Kuppelungs- und Diazotierungsfähigkeit ließ auf noch anwesende Naphthionsäure schließen, deren Menge, wie die Titration ergab, dem angewandten Ausgangsmaterial entsprach.

III.

1. a) Acetylierung von Naphthionat.

Vorversuche ließen es ersprießlicher erscheinen, von einer zuvor durch Umkristallisieren gereinigten Naphthionsäure auszugehen.

1 kg 90-prozent. Naphthionat wurde in 1000 ccm heißen Wassers gelöst, die Lösung durch einen vorher mit heißem Wasser angewärmten Büchnertrichter filtriert und das Filtrat zweckmäßig in einer Porzellanschale erkalten gelassen. Vom ausgeschiedenen Naphthionat wurde abfiltriert. Im Filtrat von 600 ccm wurden durch Titration mit n/10-Diazolösung ca. $^1/_2$ Mol. = 120 g Naphthionat gefunden. Es befanden sich demnach auf dem Filter noch 900—120 = 780 g (ca. $3^1/_4$ Mol.) Naphthionat. Diese gesamte Menge wurde acetyliert.

Essigsäureanhydrid wirkt, wie Hinsberg[1]) gezeigt hat, auch in Gegenwart von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur auf aromatische Amine unter Bildung der Acetylverbindung ein.

Auch Sulfonsäuren aromatischer Amine lassen sich bei Zimmertemperatur oder bei gelinder Wärme in ihre Acetylverbindungen verwandeln, wenn man dieselben in wäßriger Lösung mit Essigsäureanhydrid zusammenbringt.[2])

Zwecks Acetylierung des durch Reinigung erhaltenen Naphthionats, 780 g = $3^1/_4$ Mol., wurden 360 g Essigsäureanhydrid ($3^1/_4$ Mol. + 10 % Überschuß) in einem Becherglase auf ca. 50° erwärmt und unter Rühren am Rührwerke das Naphthionat, in 500 ccm heißem Wasser gelöst, auf einmal hineingegossen. Es beginnt eine stürmische

[1]) Ber. 23, 2962.
[2]) D. R. P. 129000, Frdl. VI, S. 215.

Reaktion. Die ganze Masse siedet. Es ist nötig, sehr stark zu rühren und, um Verluste zu vermeiden, das Becherglas mit einem durchbohrten Holzdeckel zu schließen.

Dadurch, daß entgegen der Vorschrift des vorstehend erwähnten Patentes die Naphthionatlösung in das erwärmte Essigsäureanhydrid eingetragen wird, ist Sorge getragen, daß das Essigsäureanhydrid dem Naphthionat gegenüber im Überschusse ist, so daß durch die Massenwirkung eine schnellere Acetylierung bewirkt wird und die sich bildende Essigsäure nicht Naphthionat genug vorfindet, um daraus Naphthionsäure abzuscheiden, die das Reaktionsprodukt in unerwünschter Weise verunreinigen würde. Es wird noch zwei Stunden lang weiter gerührt. Die Masse erstarrt allmählich beim Abkühlen und wird dann abgesaugt. Eine Probe des Filterkuchens, mit Nitritlösung versetzt und in alkalische R-Salzlösung gegossen, zeigte noch die Anwesenheit von geringen Mengen Naphthionsäure. Der erhaltene Kuchen wurde zweimal mit 95-prozent. Alkohol angeteigt, in dem das acetylnaphthionsaure Natrium schwer löslich ist, und alsdann abgesaugt. Nach dem Waschen mit etwas Alkohol auf dem Filter ergab eine Probe, in mineralsaurer Lösung mit Nitrit versetzt, keine Farbstoffbildung mit R-Salzlösung mehr. Die ganze Masse wurde auf Filtrierpapier getrocknet und wog darnach 530 g, entsprechend 58 % der theoretischen Ausbeute. Die schwer lösliche Naphthionsäure wird durch Essigsäure bekanntlich leicht aus ihren Salzen ausgefällt. Wird dagegen die Wirkung der Aminogruppe durch Acetylieren abgeschwächt, dann muß die stark saure Eigenschaft der Sulfongruppe wieder hervortreten. Deshalb wird die beim Acetylieren von Naphthionat erhaltene Acetylnaphthionsäure als Salz aus der Reaktion hervorgehen, da dieses von der freiwerdenden Essigsäure nicht zerlegt wird.

Durch den Eintritt der Acetylgruppe wird die Löslichkeit der Sulfonsäure erhöht. Sie läßt sich aber aus der Lösung in Form ihres Na-Salzes aussalzen. Auch wird sie aus der kalten konzentrierten wäßrigen Lösung ihrer Alkalisalze mit Salzsäure als freie Acetylaminosulfonsäure kristallinisch gefällt.

Die freie Aacetyl-Naphthionsäure ist in Alkohol wesentlich leichter löslich als das Natriumsalz.

b) Nitrierung des Acetylnaphthionats.

Das nach vorstehendem Verfahren gewonnene Acetylnaphthionat wurde nach dem Trocknen durch ein Haarsieb gegeben, da sich in verschiedenen vorhergegangenen Versuchen gezeigt hatte, daß das Acetylnaphthionat beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure außerordentlich große Neigung zeigt, sich zusammenzuballen, in welchem Zustande es sich dann in der Schwefelsäure nur sehr schwer löst. Durch dasselbe Sieb wurde es dann auch in die angewendeten 2200 g konzentrierter Schwefelsäure langsam eingesiebt. Diese befand sich in einem Stutzen am Rührwerke und wurde zunächst von außen durch eine Kältemischung gekühlt, die später entfernt wurde. Die Temperatur hielt sich anfangs auf 0° und überstieg späterhin nicht 15°. Je mehr eingetragen wurde, umsomehr verdickte sich die Lösung, so daß das Rühren immer schwieriger wurde. Ein weiterer Zusatz von 500 g konzentrierter Schwefelsäure vermochte die Masse nicht erheblich zu verflüssigen. Da aber erfahrungsgemäß die Zugabe von Salpetersäure diese Wirkung hat, so wurde schon jetzt mit der Nitrierung begonnen, ehe alles Acetylnaphthionat eingetragen worden war. 183 g 63-prozent. Salpetersäure wurden mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure verdünnt und, nach Abkühlung dieser Mischung, mittels Tropftrichter zur Hälfte langsam einlaufen gelassen. Nachdem eine genügende Verflüssigung eingetreten war, wurde das übrige Acetylnaphthionat eingesiebt.

Bis auf wenige größere Brocken löste sich das übrige Acetylnaphthionat ziemlich vollkommen. Der zur Hälfte nitrierte Brei wurde nun durch einen Büchnertrichter mit ganz engen Öffnungen ohne Filter filtriert, wodurch die größeren Aggregate zurückgehalten wurden. Diese wurden in einem Mörser breitgedrückt, zur übrigen noch nicht filtrierten Masse gegeben, damit erneut auf den Trichter gebracht usw.

Nachdem Mörser und Trichter mit konzentrierter Schwefelsäure ausgespült worden waren, wurde das Ganze weiter gerührt und die andere Hälfte der Nitriersäure einlaufen gelassen, bis auf einen kleinen Teil, der zurückbehalten wurde, weil noch etwas Acetylnaphthionat an den Wänden hängen

geblieben war und verhütet werden sollte, daß eine Übernitrierung stattfände. Zum Schluß der Operation war eine schwach gefärbte, fast durchsichtige, braune, vollkommene Lösung vorhanden. Sie wurde noch drei Stunden lang weitergerührt und war auch dann im Gegensatz zu früheren Operationen ohne jede Ausscheidung von Nitroacetylnaphthionsäure. Eine Probe, auf einem Uhrglase an der Luft liegen gelassen oder mit wenig Wasser verdünnt, ergab eine Ausscheidung von gelben Kristallen.

Wurde die Masse über Nacht im Eisschranke stehen gelassen, so war sie am anderen Morgen zu einem gelbgrünlichen Kristallbrei erstarrt.

α) Ein Teil dieses Breies wurde unter Rühren am Rührwerke in 3 kg klargepochtes Eis eingetragen. Die Temperatur hielt sich erst unter 0° und überstieg in der Folge nicht 10°. Es trat ein geringer Geruch nach salpetriger Säure auf. Die Kristallausscheidung war hellrotgelb. Sie wurde auf einer Nutsche über Papier abgesaugt.

β) Der andere Teil des Kristallbreis wurde über Asbest abgesaugt und so ein bei weitem heller aussehender Kristallkuchen erhalten. Mit konzentrierter Kochsalzlösung färbte sich eine Probe davon rot und entwickelte Salzsäure. Unter Rühren am Rührwerke wurde der gesamte Kuchen in 300 ccm konzentrierter Kochsalzlösung eingetragen, die mittels Kältemischung von außen gekühlt war. Der Geruch nach Salzsäure war gering. Die Kristalle blieben hellgelb. Sie ließen sich glatt absaugen und wurden mit konzentrierter Kochsalzlösung einmal ausgewaschen. In diesem Zustande hielten sie sich, ohne rot zu werden.

Die unter α gewonnenen Kristalle wurden gleichfalls mit konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen und abgesaugt. Eine Probe davon, mit Zink und Salzsäure in der Kälte reduziert, ergab eine ziemlich rein weiße Ausscheidung von Aminoacetylnaphthionsäure, obwohl die Nitroacetylnaphthionsäure vor dem Behandeln mit konzentrierter Kochsalzlösung etwas länger gestanden und sich dabei dunkelrotbraun gefärbt hatte.

c) Reduktion der Nitroacetylnaphthionsäure.

Die im vorigen Abschnitte unter β erhaltene Nitroacetylnaphthionsäure wog mit dem ihr beigemischten Kochsalz und anhängender Feuchtigkeit 170 g = ca. $^1/_2$ Mol. (1 Mol. = 310). Zur Reduktion dieser Menge wurden gebraucht $1^1/_2$ Atom Zink = ca. 100 g und 3 Mol. = ca. 300 ccm konzentrierte Salzsäure (38 prozent.). Der Kuchen wurde mit 100 ccm Wasser und 300 ccm konzentrierter Salzsäure in einem Stutzen am

Rührwerke angerührt und das Zink, in der Form von Zinkstaub in wenig Wasser aufgeschlämmt, allmählich zugegeben. Die Temperatur stieg nicht über 30°. Sie wurde durch Außenkühlung mit Eis niedrig gehalten. Das Reduktionsprodukt sah fast weiß aus. Es wurde etwa 10 Stunden hindurch gerührt.

Die unter α erhaltene Nitrosäure wog 1400 g. Sie enthielt noch sehr viel Wasser und Kochsalz. Um einen Überschuß zu haben, wurden zur Reduktion 3 Mol. Zink = ca. 400 g und 12 Mol. Salzsäure = 1200 ccm konzentrierte Salzsäure verwendet. Im übrigen wurde verfahren wie vorher. Die Aufhellung der Reduktionsflüssigkeit erreichte fast denselben Grad wie die bei β. Nur war noch ein Stich ins Grüne zu bemerken. Auch hier wurde 10 Stunden lang gerührt. Nach Beendigung der Reduktion wurden beide Reaktionsflüssigkeiten vereint abgesaugt. Die entstandene Aminoacetylnaphthionsäure hatte sich in der stark sauren Lösung ausgeschieden.

d) Gewinnung und Reinigung der Aminoacetylnaphthionsäure.

Es zeigte sich, daß die freie Säure und das Natriumsalz in kaltem Wasser schwer löslich sind. In heißem Wasser ist die Säure schwer, das Natriumsalz leicht löslich.

Auf Grund dieser Erkenntnis wurde so verfahren, daß der erhaltene Reduktionskuchen, der neben der freien Säure noch unverbrauchtes Zink, Zinkchlorid und Salzsäure enthielt, in wenig Wasser angerührt und mit konzentrierter Natronlauge kalt anneutralisiert wurde. Das Ganze gestand zu einem dicken Brei. Dieser enthielt nunmehr neben Zink noch Zinkhydroxyd, Kochsalz und das Natriumsalz der Aminoacetylsäure. Er wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser vom Kochsalz und dem geringen Überschuß an Natronlauge befreit. Dann wurde er in einer Porzellanschale mit so viel heißem Wasser versetzt, daß er sich nahezu löste und diese Lösung durch einen mit heißem Wasser vorgewärmten Büchnertrichter filtriert. Es blieb noch etwas ungelöstes Natriumsalz der Säure, Zinkhydroxyd und Zink zurück. Aus dem Filtrat kristallisierte das Natriumsalz beim Erkalten aus. Es wurde abfiltriert, aus dem Filtrate mit Eisessig die noch schwerer

lösliche freie Säure ausgefällt und diese ebenfalls durch Abfiltrieren gewonnen.

Die Ausbeute betrug an freier Aminoacetylsäure 100 g, an Natronsalz 60 g = 56 g freie Säure, entsprechend 30 % der theoretischen Ausbeute.

Von der erhaltenen Aminoacetylsäure wurde ein Teil zur Analyse durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt, auf Tonteller und nach erreichter Lufttrockenheit im Trockenofen bei ca. 110° getrocknet. Es war keine Gewichtsabnahme zu bemerken und demnach auch kein Kristallwasser vorhanden.

0,1150 g Substanz gaben bei 25° und 748,7 mm 10,8 ccm N.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2SO_4$ = 280:	Gefunden:
N	10,02	10,26 %.

Durch Titration der verschiedenen, bei der Reinigung erhaltenen Mutterlaugen und Waschwässer wurde ein Verlust von 40 g Amino-Acetylsäure = 7,7 % der Theorie festgestellt. Die Hauptverluste, ca. 300 g, sind demnach offenbar bei der Darstellung von Nitroacetylnaphthionsäure bzw. bei deren Isolierung entstanden.

e) 1,5-Nitronaphtylamin.

Bei der Gewinnung der Aminoacetylnaphthionsäure aus der Nitrosäure liegt eine Schwierigkeit in der von Nietzki und Zübelen gefundenen Tatsache, daß bei der Reduktion in heißer mineral- oder essigsaurer Lösung neben der Acetylgruppe die Sulfongruppe mit außerordentlicher Leichtigkeit abgespalten wird, wodurch man statt der erwarteten Diaminosulfonsäure das Sulfat des 1,5-Naphtylendiamins erhält. Die Nitrosäure gibt beim bloßen Kochen mit Mineralsäure das Sulfat des 1,5-Nitronaphtylamins. Das freie Nitronaphtylamin ist in Wasser unlöslich und kann aus Alkohol in roten Blättchen vom Schmelzp. 119° erhalten werden. Es wurde zur Kontrolle der Nitrosäure in einem kleinen Versuche dargestellt und wies die geforderten Eigenschaften auf.

f) 5-Nitronaphthionsäure.

Ebenso wurde durch Verseifen der Nitroacetylnaphthionsäure mit Alkali im Wasserbade das in roten Kristallen sich

ausscheidende Natriumsalz der 5-Nitronaphthionsäure erhalten. Es ist in kaltem Wasser leicht löslich und scheidet mit Salzsäure die freie Säure in farblosen Kristallen ab, wie von Nietzki und Zübelen beschrieben worden war.

2. a) Verseifung der Aminoacetylnaphthionsäure.

30 g (ca. $^1/_{10}$ Mol.) Aminoacetylnaphthionsäure wurden mit 500 ccm normal-Natronlauge eine Stunde lang am Rückflußkühler im Rundkolben gekocht. Berechnet waren 1 Mol. NaOH zur Bildung des Salzes, 1 Mol. zur Verseifung und 3 Mol. Überschuß. Ein vorhergehender Ansatz mit nur 1 Mol. Überschuß hatte zu lange (ca. 14 Stunden lang) kochen müssen, bis die Reaktion auf Aminoacetylsäure verschwunden war. Dabei hatte sich die schon entstandene Diaminosäure teilweise oxydiert, was zu einer schlechten Ausbeute Veranlassung gab.

Bei dem obigen Versuche ergab eine nach einer Stunde herausgenommene Probe bereits eine Abscheidung des kristallinischen Natriumsalzes der Diaminosäure, und bei der Kupplung [1]) in schwach mineralsaurer Lösung zeigte sich im Auslauf auf Papier nach längerem Liegen eine geringe rote Farbstoffbildung von noch vorhandener Aminoacetylsäure. Diese gibt bei schwach mineralsaurer Reaktion mit Diazolösung einen roten Farbstoff, welcher nach dem Lösen in Acetat und dem Aufgießen der Lösung auf Filtrierpapier ein reines Blau liefert. Mit verdünnter Mineralsäure schlägt dieses in Rot um, mit verdünnter Essigsäure in Rotviolett. Mit Soda erfolgt kein Umschlag, dagegen mit verdünnter Natronlauge ein solcher nach Grün.

Die 1,5,4 (= 8)-Naphtylendiaminsulfonsäure dagegen gibt in schwach mineralsaurer Lösung mit Diazolösung einen Farbstoff, der nach dem Lösen in heißem Acetat und Aufgießen der Lösung auf Papier ein Grün mit einem Stich ins Blau liefert. Mit verdünnter Mineralsäure schlägt dieses in Olivbraun mit einem Stich ins Rot um, mit verdünnter Essigsäure in ein schwaches Blau. Mit Soda und verdünnter Natronlauge erfolgt ein schwacher Umschlag ins Grün.

---

[1]) „Kupplungen" mit Diazoverbindung beziehen sich in vorliegender Abhandlung, falls nicht anders bemerkt, stets auf das p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

Nach zweistündigem Kochen war der rote Farbstoff der Acetylsäure nicht mehr zu bemerken. Die gesamte Masse wurde mit Eisessig versetzt. Die Diaminosäure scheidet sich sehr gut kristallinisch in Blättchen ab, läßt sich gut absaugen, stellt dunkle, graublaue Blättchen vor; sie wurde auf dem Filter mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen. In dem 550 ccm betragenden Filtrate befanden sich, wie die Titration mit Diazolösung ergab, nur ca. 2,5 g Diaminosäure.

Ein Teil der erhaltenen Säure S_2 wurde zur Analyse nochmals mit verdünnter Natronlauge gelöst, mit Essigsäure gefällt und auf Tonteller getrocknet. Sie erlitt durch Trocknen bei 105° keine Gewichtsabnahme und enthält demnach kein Kristallwasser.

0,1051 g Substanz ergaben bei 17° und 748,1 mm 10,85 ccm N.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2SO_3$ = 238,22:	Gefunden:
N	11,78	11,73 %.

b) Umkochung der Aminonaphthionsäure S_2 mittels Bisulfit zur Aminonaphtolsulfonsäure s_2.

100 g feuchter Saugkuchen von Diaminosäure wurden mit 800 g Bisulfitlösung im Rundkolben auf dem Wasserbade erwärmt. Nach zwei Stunden bereits war Lösung eingetreten und damit auch, wie herausgenommene Proben bewiesen, die Umkochung beendet.

Die so erhaltene Aminonaphtolsulfonsäure s_2 ist in heißem Wasser löslich und gibt in schwach mineralsaurer Lösung mit Diazolösung einen Farbstoff, der, in Acetat heiß gelöst, ein Blauviolett, und wenn diese Lösung auf Papier gegossen wurde, ein fast reines Blau mit einem Stich ins Grün lieferte. Mit verdünnter Essigsäure betupft, wird dieser Farbstoff auf Papier rotviolett. Mit verdünnter Salzsäure schlägt er stark nach Rot um. Mit verdünnter Soda oder Natronlauge wird er grün.

Die gesamte Reaktionsmasse wurde mit 300 ccm konzentrierter Natronlauge aufgekocht. Am Schlusse der Verseifung war deutlich ätzalkalische Reaktion vorhanden. Nunmehr wurden 600 ccm konzentrierter Salzsäure der noch heißen Flüssigkeit zugesetzt bis zur schwach mineralsauren Reaktion auf Kongopapier; die SO_2 wurde größtenteils weggekocht. Diese Operation des Ansäuerns und Wegkochens der großen Mengen

SO_2 dauerte einige Zeit. Ein sich abscheidender Niederschlag wurde abfiltriert. Da er mit sehr viel Kochsalz verunreinigt war, wurde er mit kaltem Wasser angerührt, bis sich das Kochsalz eben gelöst hatte. Dabei ging jedoch nahezu alles in Lösung. Eine Probe des Filtrates dagegen ergab nach dem Alkalisch-Sauerkochen eine kräftige Entwickelung von SO_2 und beim Abkühlen reichliche Abscheidung der schwerlöslichen Säure s_2. Nunmehr wurde das ganze Filtrat wiederum mit 300 ccm konzentrierter Natronlauge deutlich ätzalkalisch gemacht und nach dem Abkühlen mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Säure s_2 fiel reichlich aus und wurde abfiltriert. Unter dem Mikroskope zeigte sie vereinzelt anders gestaltete Kristalle, offenbar solche der Säure S_2. Es hatte demnach beim ersten Ansäuern des Reaktionsproduktes (in der Hitze) nicht nur eine Veresterung der Säure s_2 stattgefunden, sondern die Umkehrung der Reaktion hatte teilweise sogar bis zum Ausgangsmaterial, der Diaminosäure S_2, geführt. Die Säure s_2 gehört also zu den Hydroxylverbindungen, die schon unter 100° einer Amidierung mit $(NH_4)_2SO_3$ und NH_3 sich zugänglich erweisen, wie das zum ersten Male an der 1,4-Naphtolsulfonsäure beobachtet worden ist.[1]) Der erhaltene Kuchen der Säure s_2 wurde mit kaltem Wasser gewaschen, mit Natronlauge in der Hitze gelöst, mit Essigsäure wieder ausgefällt und dies bis zu genügender Reinigung der Säure s_2 wiederholt.

Eine kleinere Menge der gereinigten und auf Tonteller getrockneten Säure s_2 wurde zur Analyse bei ca. 110° im Trockenofen getrocknet.

1,0374 g ergaben einen Gewichtsverlust von 0,2122 g.

	Berechnet für $3^1/_2$ Mol.:	Gefunden:
Kristallwasser	20,9	20,5 %.

Der Säure s_2 sind demnach mit ziemlicher Sicherheit $3^1/_2$ Mol. Kristallwasser zuzusprechen.

0,1978 g Substanz ergaben bei 21° und 754 mm 10,15 ccm N.

	Berechnet für $C_{10}H_9NSO_4$ = 239,19:	Gefunden:
N	5,87	5,77 %.

Mutterlaugen und Waschwässer wurden (einzeln für sich) in der Weise titriert, daß ein bestimmter Teil mit verdünnter

[1]) s. H. Th. Bucherer, dies. Journ. [2] 69, 67 (1904).

Salzsäure sauer gekocht wurde, bis sämtliche schweflige Säure entfernt war. Dann wurde mit Acetat anneutralisiert, mit verdünnter Salzsäure wieder ganz schwach mineralsaure Reaktion (auf Kongopapier) hergestellt und mit n/10-Diazolösung titriert. Sie enthielten insgesamt 14,8 g, auf Aminonaphtolsulfonsäure s_2 berechnet.

c) Versuch der Umkochung der Aminonaphtolsulfonsäure s_2 mittels Bisulfit.

1 g der Säure s_2 wurde mit 10 g Bisulfitlösung 12 Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Die Lösung der Säure ging sehr schnell vor sich, und zwar mit gelbbrauner Farbe. Eine gekochte Probe zeigte keine Entwickelung von Ammoniak. Eine Umkochung der anderen Aminogruppe war demnach nicht vor sich gegangen. Eine Entbindung von SO_2 beim zweiten Sauerkochen hingegen bewies, daß eine teilweise Veresterung der Hydroxylgruppe eingetreten war.

d) Einwirkung von 20-prozent. Salzsäure auf Aminonaphtolsulfonsäure s_2.

Es wurden nach vorausgegangenem qualitativen Versuch 5 g der Säure s_2 mit gerade der nötigen Menge Alkali in etwas kaltem Wasser gelöst und dazu 40 ccm 20prozent. Salzsäure gegeben. Die Säure s_2, die in sehr feiner Verteilung, wie beabsichtigt, wieder ausfiel, wurde ca. 24 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt.

Eine mit Acetatlösung nahezu neutral gemachte Probe gab mit Diazolösung einen Farbstoff, der in Wasser und Acetatlösung nicht löslich war, sich aber vollständig mit Äther ausziehen ließ, und zwar mit blauer Farbe. Daraus erhellt, daß die Abspaltung der Sulfongruppe quantitativ erfolgte, da der entsprechende Farbstoff der Sulfonsäure in Äther nicht löslich ist.

Die gesamte Reaktionsflüssigkeit wurde nun mit 800 ccm Wasser verdünnt und mit $^1/_2$ g Tierkohle aufgekocht. Das entstandene salzsaure 1,5-Aminonaphtol ging hierbei in Lösung. Nachdem von der Tierkohle abfiltriert war, wurde durch Zugabe von kristallisiertem Natriumacetat das schwer lösliche freie Aminonaphtol abgeschieden. Es fiel rein weiß aus, färbte sich aber nach kurzem Stehen in der Flüssigkeit rosarot an.

Nach schnellem Absaugen wurde es auf Tonteller getrocknet. Das Filtrat wurde mit n/10-Diazolösung titriert und enthielt noch 1,6 g Aminonaphtol.

Die erhaltene Ausbeute betrug 2 g = 60% der Theorie. Das zur weiteren Reinigung aus Benzol, in dem es sehr schwer löslich ist, umkristallisierte Aminonaphtol ergab rötlichgraue Kristalle. Aus der benzolischen Mutterlauge wurde durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure eine weitere Menge salzsaures Aminonaphtol ausgefällt. Ein Schmelzpunkt war nicht festzustellen, da das 1,5-Aminonaphtol bei ca. 170° anfängt sich zu zersetzen. Es ist früher aus der Laurentschen 1,5-Naphtylaminsulfonsäure durch Verschmelzen mit Alkali bei ca. 250° dargestellt worden.

0,1084 g Substanz gaben bei 20° und 748,7 mm 8,45 ccm N.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO$ = 159,1:	Gefunden:
N	8,82	8,79 %.

e) 1,5-Dioxynaphtalin.

Eine auf dem Wasserbade mit Bisulfit behandelte und alsdann in bekannter Weise aufgearbeitete Probe des Aminonaphtols gab mit Diazolösung den Dioxynaphtalinazofarbstoff, der mit roter Farbe in Äther löslich ist und auch auf Papier rot erscheint.

Der Säure s_3 kommt demnach aus den im theoretischen Teile dargelegten Gründen die Konstitution einer 1,5,8-Aminonaphtolsulfonsäure zu.

3. a) Umkochung der Aminoacetylnaphthionsäure mittels Bisulfit zur Aminonaphtolsulfonsäure s_3.

50 g (ca. $^1/_6$ Mol.) Aminoacetylnaphthionsäure wurden in 1500 ccm Bisulfitlösung von 38° Bé eingerührt und unter Rühren am Walther-Kühler im Wasserbade erwärmt. Nach ca. 20 Stunden hatte sich die Säure bis auf einige Flocken gelöst.

Nachdem durch Probenahme das Ende der Umkochung festgestellt worden war, d. h. keine Aminoacetylnaphthionsäure sich mehr nachweisen ließ, wurde filtriert und das Filtrat mit ca. 600 ccm konzentrierter Natronlauge versetzt und einmal aufgekocht. Die Reaktion war nach dem Aufkochen noch deutlich ätzalkalisch. Darauf wurde mit ca. 1200 ccm konz.

Salzsäure sauer gekocht und die schweflige Säure zum größten Teile durch Kochen ausgetrieben. Neben viel Kochsalz schied sich reichlich das Produkt der Umkochung aus.

Eine Probe ergab mit Diazolösung die Bildung eines Aminonaphtolsulfonsäureazofarbstoffes von rotvioletter Farbe. Dieser Farbstoff zeigte, in Acetat heiß gelöst, im Reagenzglase rote, auf Papier violette Farbe. Mit verdünnter Salzsäure schlug er schwach nach Blau, mit konzentrierter Salzsäure etwas stärker nach Violett, mit Soda schwach nach Blaugrün, mit verdünnter Natronlauge stärker nach Grün um. Im Auslauf auf Papier trat langsam aber deutlich ein roter Farbstoff auf, der beim Betupfen des Auslaufs mit Acetatlösung erst recht kräftig hervortrat. Es war also nebenbei auch noch Dioxynaphtalinsulfonsäure entstanden. Die Umkochung war somit anders verlaufen, als bei der Umkochung von Aminonaphthionsäure (s. den theoretischen Teil).

Am stärksten trat der Dioxysäurefarbstoff beim Kuppeln der Ausscheidung auf, weniger stark beim Kuppeln des Filtrates. Die Reaktion auf Aminooxysäure s_3 war im Filtrat, wie im Rückstand, soweit sich erkennen ließ, dieselbe, so daß auf die Anwesenheit von Säure S_2 und s_2 neben Säure s_3 zu schließen, keine rechte Veranlassung vorlag.

Da aber immerhin die Farbstoffe der Säuren S_2, s_2 und s_3 in Mischung nicht ganz leicht zu erkennen sind und der Unterschied noch event. durch die Mitanwesenheit von Dioxysulfonsäureazofarbstoff hätte verwischt bzw. getrübt sein können, so wurde versucht, eine Trennung der event. nebeneinander entstandenen Säuren S_2, s_2 und s_3 durch fraktionierte Fällung herbeizuführen.

Die gesamte Reaktionsmasse wurde abfiltriert und die Säure im Filterrückstande mehreremal hintereinander, da sie viel Kochsalz enthielt, mit Wasser angerührt und abgesaugt. Die Titration der Filtrate ergab immer nur wenige Zehntel Gramm kombinationsfähige Substanz, die meist Dioxysäure darstellte. Nachdem das Kochsalz völlig herausgelöst war und nun die sehr leicht lösliche Dioxysäure in Lösung zu gehen begann, wurde zweimal hintereinander zur noch besseren Reinigung die Ausscheidung in heißer Natronlauge aufgelöst und heiß mit Essigsäure gefällt. In den beiden letzten Filtraten

wurden durch Titration 3,6 g bezw. 8 g, vorwiegend Dioxysäure, festgestellt. Die beiden vereinigten und mit Schwefelsäure versetzten Filtrate ergaben eine Ausscheidung, die nach dem Trocknen 4 g wog. Das Filtrat enthielt noch ca. 8 g kombinationsfähige Substanz.

Das ursprünglich salzsaure Filtrat (s.o.) wurde zunächst auf dem Wasserbade eingedampft und die eingeengte Lösung nochmals alkalisch, dann sauer gekocht. Es schied sich neben Kochsalz eine größere Menge (gemäß Titration ca. 18 g) Aminonaphtolsulfonsäure aus. Diese wurde abfiltriert und das Filtrat, weil zu wenig kupplungsfähige Substanz enthaltend, entfernt. Die Säure wurde mit Wasser angerührt, um sie von Kochsalz größtenteils zu befreien, abfiltriert und das höchstens noch 1 g kupplungsfähige Substanz enthaltende Filtrat verworfen. Die Säure wurde in Natronlauge heiß gelöst und alsdann mit Essigsäure eine dunkel-olivgrüne Ausscheidung gefällt; aus dem heißen Filtrate konnten darauf mit Schwefelsäure sehr schöne Nadeln erhalten werden, die abgesaugt wurden.

Da, wie im folgenden Kapitel nachgewiesen werden wird, die erhaltene Säure s_3 frei von der Säure S_2 war, so wurden die beiden vorstehend erwähnten Anteile der Säure s_3 vereinigt, nochmals in Natronlauge gelöst, filtriert und mit Salzsäure heiß gefällt. Sie gaben nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf Tonteller eine an der Luft graublau werdende Masse (11 g). Im Filtrate waren noch 2,4 g des Produktes s_3 enthalten.

Die erhaltene Säure s_3 wurde frei von Kristallwasser befunden.

0,2330 g Substanz gaben bei 28° und 746 mm 12,4 ccm N.

	Berechnet für $C_{10}H_9NSO_4$ = 239,19:	Gefunden:
N	5,87	5,70 %.

b) Umkochung der Aminonaphtolsulfonsäure s_3 mittels Bisulfit zu Dioxynaphtalinsulfonsäure.

Beim Umkochen der, event. mit den Säuren S_2 und s_3 verunreinigten, Säure s_3 müßte letztere vollständig in die leicht lösliche Dioxysulfonsäure übergeführt werden, aus der Säure S_2 müßte die Säure s_2 entstehen, die schon vorhandene Säure

s_2 müßte unverändert bleiben und dann neben der Dioxysulfonsäure leicht zu erkennen sein.

$^1/_2$ g Säure s_3 wurde mit 10 ccm Bisulfit im Reagenzglase ca. 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung der Säure war schon in der ersten Stunde des Erwärmens, bis auf einige braune Flocken, die sich nicht lösten, beendet. Eine Probe ergab beim Alkalischkochen starke Ammoniakentwicklung und bei der Vereinigung mit Diazolösung, bei neutraler bis schwach essigsaurer Reaktion, nur den schwer löslichen roten Farbstoff der Dioxysäure, der sich in heißem Acetat mit olivgrüner Farbe löst. Auf Papier geht diese Farbe ziemlich schnell in ein Ziegelrot über. Mit verdünnter Salzsäure erfolgt schwacher Umschlag nach Rot, mit konzentrierter Salzsäure ebenso, aber mit einem Stich ins Blau, mit verdünnter Soda und Natronlauge starker Umschlag in Grünblau.

Die anderen Fraktionen der Säure s_3 waren ebenso durch Umkochen geprüft und gleichfalls frei von Säure s_2 gefunden worden.

Durch die Möglichkeit, die Säure s_3 quantitativ in Dioxysulfonsäure umzukochen, ist ihre Verschiedenheit von der Säure s_2 dargetan; auch beim Behandeln der Säure s_3 mit 20 prozent. Salzsäure, wie bei Säure s_2, wurde die Säure s_3 unverändert wieder erhalten. Nach alledem kommt der Säure s_3 unzweifelhaft die Konstitution einer 1, 5, 4-Aminonaphtolsulfonsäure zu.

c) Amidierung der Aminonaphtolsulfonsäure s_3.

3 g gereinigter Säure s_3 wurden mit 30 g Bisulfit in einem Kölbchen auf dem Wasserbade einige Zeit lang erwärmt, bis eine Probe ergab, daß die Säure s_3 sich vollständig in Dioxysäure umgewandelt hatte.

Nach Zugabe von 30 ccm konzentriertem Ammoniak wurde das Ganze in einem Einschlußrohre bei 125° ca. 12 Stunden lang erwärmt. Nach dem Erkalten hatten sich einige Kristalle ausgeschieden, die als Natriumsulfit erkannt wurden. Nach einigem Stehen des ammoniakalischen Filtrates schieden sich weiterhin plötzlich Kristalle aus, die sich in heißem Wasser ziemlich leicht lösten. Aus dieser Lösung schied sich auf

Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure ein dicker, weißer Niederschlag ab, der aus feinen Nadeln bestand und sich nach den Farbreaktionen als Säure s_3 erwies.

Das ammoniakalische Filtrat von der Säure s_3 wurde, nachdem beim weiteren Stehen keine erneute Ausscheidung erfolgt war, nochmals ohne irgend welchen Zusatz im Einschlußrohre, diesmal 24 Stunden lang bei ca. 150° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres war kein freies Ammoniak mehr vorhanden. Eine Probe ergab nach dem bloßen Sauerkochen, auf Zugabe von Diazolösung, eine Farbstoffbildung, welche auf die Anwesenheit von Diaminosäure hinwies. Nach dem Alkalischsauerkochen (Verseifung des Esters) ergab sich bei gleicher Behandlung eine viel stärkere Farbstoffbildung infolge Vorliegens der Säure s_2.

Ein zweiter Ansatz mit 2 g der Säure s_3 wurde mit 20 g Bisulfit bis zur völligen Umwandlung in Dioxysäure behandelt, und darauf mit 20 ccm konzentriertem Ammoniak im Einschlußrohre bei ca. 130° 36 Stunden lang erhitzt. Die sich zuerst ausscheidenden Kristalle waren wieder Sulfit. Eine alkalisch-sauer gekochte Probe ergab Anwesenheit der Säure s_2. Eine sich beim Stehen aus der Flüssigkeit ausscheidende Substanz wurde abfiltriert und mit konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen. Sie löste sich leicht in heißem Wasser und schied auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure Nadeln ab. Diese gaben mit Diazolösung einen olivgrünen Farbstoff, der ohne Zweifel auf das Vorhandensein von Diaminosäure zurückzuführen war.

Auch dieser Einschluß wurde nochmals bei 150° 24 Stunden lang ohne weiteren Ammoniakzusatz im Einschlußrohr erhitzt.

Nach dem Öffnen und Sauerkochen konnte das Vorhandensein von Diaminosäure zweifellos festgestellt werden. Nach dem Alkalisch-Sauerkochen war das Vorhandensein der Säure s_2 deutlich an dem mit Acetat tiefblau werdenden Farbstoffe zu erkennen.

Aus beiden Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß aus der 1,5,4(= 8)-Dioxynaphtalinsulfonsäure zunächst die Säure s_3 entsteht. Daraus bildet sich dann weiterhin die Säure S_2 und aus dieser schließlich die Säure s_2. Man kann demnach die Säure s_3 über die Säure S_2 in die Säure s_2 verwandeln.

Diese Feststellung führte zu einem Versuche zwecks Beantwortung bzw. weiterer Prüfung der Frage, ob tatsächlich $(NH_4)_2SO_3$ auf Amine Schwefligsäureester-bildend einzuwirken imstande ist.

d) Einwirkung von $(NH_4)_2SO_3$ auf Naphthionat bei Wasserbadtemperatur.

1 g Naphthionat wurde mit 15 ccm einer 40-prozent. Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ (ca. sechsfache Menge) im Reagenzrohr 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Eine nach 12-stündigem Erwärmen sauer-alkalisch-sauer gekochte Probe wies nur geringen Gehalt an SO_2-Ester auf; dieser lieferte nach dem Verseifen und Kuppeln den charakteristischen roten Naphtolsulfonsäurefarbstoff, der sich in Natronlauge mit blauvioletter Farbe auflöst und auf Papier rotviolett erscheint.

Daraus ist ersichtlich, daß schon $(NH_4)_2SO_3$ „verkochend" wirken kann, besonders natürlich im offenen Gefäße, aus dem (etwa sich durch Dissociation bildendes) Ammoniak zu entweichen vermag.

e) Einwirkung von $(NH_4)_2SO_3$ auf Naphthionat bei 150°.

2 g Naphthionat wurden mit 30 ccm 40-prozent. $(NH_4)_2SO_3$-Lösung im Einschlußrohre auf 150° erhitzt.

Nach 36-stündiger Erhitzung war etwas 1,4-Naphtolsulfonsäure nachzuweisen. Die Quantität der Bildung war aber gering, offenbar weil aus dem Rohre das Ammoniak nicht entweichen konnte.

4. a) Reinigung des 1,5-Dioxynaphtalins.

Es wurde versucht, vom 1,5-Dioxynaphtalin ausgehend, durch Sulfonierung desselben und nachfolgende Amidierung der Sulfonsäure, zur Säure s_3 oder Säure s_2 zu gelangen. 50 g des technischen Produktes wurden kalt in 300 g Aceton gelöst und vom Ungelösten abfiltriert. Es wurde darauf kaltes Wasser (100 ccm) bis zur eben beginnenden Trübung und etwas Tierkohle zugesetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Da nach längerem Kochen eine Tüpfelprobe keine wesentliche Reinigungswirkung der Tierkohle

erkennen ließ, so wurden noch 50 ccm n.-Schwefelsäure zugesetzt. Nach kurzem Kochen ergab eine Tüpfelprobe einen rein weißen Rand, auf dem mit Diazolösung reichlich ein roter Dioxynaphtalinfarbstoff entstand. Die Lösung wurde nun abgesaugt und erkalten gelassen. Als sie mit weiteren 50 ccm kaltem Wasser versetzt worden war, schied sich ein schwarzes Öl aus. Gleich darauf begann eine kristallinische Ausscheidung von Dioxynaphtalin sich zu bilden. Sofort wurde die Flüssigkeit durch Abgießen von dem sich zu Boden setzenden schwarzen Öle getrennt, nochmals Wasser (150 ccm) zugegeben und damit das Dioxynaphtalin völlig kristallinisch ausgeschieden. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton ergab sich eine Ausbeute von 20 g.

b) Sulfonierung des 1,5-Dioxynaphtalins.

Durch vorausgegangene verschiedene Proben wurde festgestellt, daß das Mengenverhältnis von 10 g Dioxynaphtalin zu 40 g konzentrierter Schwefelsäure die besten Resultate gab. Das Dioxynaphtalin wurde in die konzentrierte Schwefelsäure mit einem Male eingetragen und das Ganze ca. $^1/_2$ Stunde lang unter zeitweisem Schütteln auf dem Wasserbade bei 50°—60° erwärmt; die Reaktionsmasse wurde fest. Eine mit Äther extrahierte Probe ergab, wenn der Äther auf Papier gegossen und verdunstet wurde, mit Diazolösung kaum mehr eine deutliche Reaktion auf Dioxynaphtalin.

Die festgewordene Sulfonierungsmasse wurde schnell mit etwas Wasser versetzt und ebenso schnell in 200 ccm Wasser gegossen, damit keine zu große Erwärmung eintrat. Die erhaltene Lösung wurde von außen mit Wasser gekühlt und unter Rühren mit Kalkmilch versetzt, bis eben alkalische Reaktion eintrat. Darauf wurde vom Gips abfiltriert und ein Filtrat von brauner Farbe erhalten.

Die schwach mineralsaure Lösung bildete nach Zusatz von Diazolösung langsam einen roten, im Gegensatz zu dem aus Dioxysäure aus der Säure s_3, leicht löslichen Farbstoff. Dieser gab beim Kochen mit Acetat in Lösung und auf Papier ein reines Blau. Mit verdünnter und konzentrierter Salzsäure zeigte dieses starken Umschlag in Ziegelrot, mit verdünnter Soda und Natronlauge starken Umschlag in Grün.

Der Gipskuchen wurde nochmals mit Wasser extrahiert und das Filtrat mit dem ersten zusammen, nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure, auf dem Wasserbade eingeengt. (I).

Der Gipskuchen wog in feuchtem Zustande 108 g und zeigte noch deutliche Reaktion auf Dioxysulfonsäure.

2 g davon, in Wasser aufgeschlämmt, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Acetat schwach essigsauer gemacht, verbrauchten 5 ccm n/10-Diazolösung, was auf die Anwesenheit von ca. 6 g Dioxysäure im ganzen Gipskuchen schließen ließ.

c) Aufarbeitung des Gipsrückstandes von der Sulfonierung des 1,5-Dioxynaphtalins.

Zur Untersuchung der Frage, wie diese 6 g Dioxysäure noch zu gewinnen seien, wurde ein kleiner Teil des Kuchens mit Wasser in einem Mörser angerührt. 10 ccm davon wurden mit so viel konzentrierter Schwefelsäure versetzt, daß sie zehnprozentig war, und in einem Reagenzglase im Wasserbade erwärmt. Andere 10 ccm wurden ohne Säurezusatz ebenso behandelt. Nach einigen Stunden Erwärmen war die saure Lösung stark grau gefärbt. Der Rückstand bestand aus Gips. Er ließ sich leicht abfiltrieren und auswaschen und zeigte keine Reaktion auf Dioxysäure mehr. Die mit Wasser behandelte Probe dagegen ließ sich schlecht filtrieren und auswaschen. Die schwefelsaure Lösung verbrauchte nach dem Abstumpfen mit Acetat 2,5 ccm n/10-Diazolösung, die wäßrige 1,3 ccm.

Die mit Säure aus dem Gipskuchen extrahierte Dioxysäure lieferte, ganz schwach mineralsauer gekuppelt, langsam einen roten löslichen Farbstoff. Dieser gab nach dem Kochen mit Acetat in Lösung und auf Papier ein Grünblau. Mit verdünnter und konzentrierter Salzsäure veränderte sich die Farbe in Ziegelrot, mit verdünnter Soda und Natronlauge in Grün. Es kann also nur durch Ausziehen mit verdünnter Mineralsäure die im Gipskuchen noch enthaltene Dioxysäure gewonnen werden. In schwach alkalischer Lösung ist das Kalksalz der Sulfonsäure wohl löslich, aber zu schwer, als daß es durch bloßes Auskochen mit Wasser einigermaßen vollkommen extrahiert werden könnte.

Der gesamte Gipskuchen wurde nun auf Grund dieser Versuche mit ca. 200 ccm Wasser in einem Mörser angeteigt, in einem Kolben mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure schwefelsauer gemacht und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach ca. 2 Stunden wurde auf einem Büchnertrichter abgesaugt, mit heißem Wasser nachgewaschen, bis der zurückbleibende Gipskuchen keine Dioxysäurereaktion mehr gab, und nach Zusatz von festem Acetat bis zur essigsauren Reaktion das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt. (II).

Versuche, die beiden Anteile I und II durch Amidierung in die entsprechenden Aminonaphtol- bzw. Naphtylendiaminsulfonsäuren überzuführen, zeitigten keine bestimmten Ergebnisse.

Die bei einer erneuten Sulfonierung von 10 g gereinigtem Dioxynaphtalin mit 40 g konzentrierter Schwefelsäure erhaltene, ziemlich konsistente Sulfonierungsmasse wurde diesmal nicht in Wasser gebracht, sondern auf einen Tonteller gestrichen. Die Masse wurde zunächst gut trocken und die vorher noch vorhandene Reaktion auf Dioxynaphtalin verschwand fast ganz. Beim längeren Liegen an der Luft jedoch begann die Dioxysäure infolge aus der Luft angezogenen Wassers wieder feucht zu werden.

Eine in Wasser gelöste Probe wurde bis zur alkalischen Reaktion mit Kalkmilch versetzt und einige Tage lang stehen gelassen, dann abfiltriert, der erhaltene Gipskuchen kalt mit Wasser gewaschen, heiß ausgekocht, abfiltriert, kalt gewaschen und diese Reihe von Operationen viermal hintereinander fortgesetzt. Jedes Mal ergab eine Probe des Gipsrückstandes, mineralsauer gekocht und abfiltriert, im schwach essigsauer gekuppeltem Filtrat Dioxysulfonsäureazofarbstoff. Hiernach lag ohne Zweifel eine festere Bindung der Dioxysäure mit dem Gipse, etwa ein Gipsdoppelsalz vor, das sich nur bei alkalischer Reaktion bildet, in Wasser schwer löslich ist und mit Säuren zersetzt wird.

Nun wurde die gesamte, auf dem Tonteller noch vorhandene Sulfonsäure in Wasser gelöst, mit Kalkmilch alkalisch gemacht, in einem Kolben auf dem Wasserbade zwei Stunden lang erwärmt und abgesaugt. Das Filtrat betrug 90 ccm und enthielt ca. 0,2 g Dioxysulfonsäure. Fast die gesamte Dioxysulfon-

säure befand sich demnach im Gipskuchen. Dieser wog in feuchtem Zustande 40 g. 1 g davon wurde mit Wasser angeschlämmt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und, nach dem Abfiltrieren vom zurückbleibenden Gips, titriert. Darnach waren im gesamten Gipskuchen ca. 8 g Dioxysäure vorhanden von den 15 g, die sich aus 10 g Dioxynaphtalin gebildet haben müßten.

Man darf auf Grund der vorstehenden Ergebnisse vermuten, daß bei der Sulfonierung des 1, 5-Dioxynaphtalins zwei isomere Sulfonsäuren entstehen.[1]) Die fehlenden 7 g Dioxysäure, wahrscheinlich von der Konstitution 1, 5, 2, waren vermutlich vom Tonteller größtenteils aufgesogen worden, und die andere Isomere von der Konstitution 1, 5, 4, die mit Gips ein Doppelsalz bildet, war zurückgeblieben.

5. Umkochung der M-Säure (1, 5, 7-Aminonaphtolsulfonsäure) mittels Bisulfits.

50 g 1, 5, 7-Aminonaphtolsulfonsäure (M-Säure) wurden in heißer Natronlauge gelöst, die Lösung schnell abfiltriert und noch heiß mit Salzsäure versetzt. Nach dem Abfiltrieren der ausgefallenen M-Säure wurde mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Die Säure wog in feuchtem Zustande 120 g. Die Hälfte davon wurde mit 200 g Bisulfitlösung heiß gelöst und auf dem Wasserbade ca. 24 Stunden lang erwärmt. Anfangs schied sich ein Teil der beim Kochen gelösten M-Säure wieder aus. Nach 24 Stunden war jedoch alles in Lösung gegangen.

20 ccm der Reaktionsflüssigkeit wurden nach dem Wegkochen der SO_2 in schwach mineralsaurer Lösung titriert; verbraucht wurden 7 ccm n/10-Diazolösung, und zwar entstand nur der rote Farbstoff der Dioxysäure, die in der mineralsauren Lösung sehr langsam kuppelt und durch Hydrolyse aus dem zunächst gebildeten SO_2-Ester entstanden ist. Beim Weiterkuppeln nach Zusatz von Acetat, also in essigsaurer Lösung, wurden noch 2 ccm n/10-Diazolösung, also im ganzen 9 ccm gebraucht = ca. 2 g Dioxysäure in 200 ccm der Reaktionsflüssigkeit.

Um die Menge des Esters kennen zu lernen, wurden 10 ccm von den obigen 200 ccm alkalisch-sauer gekocht (ver-

[1]) Die Angaben des D.R.P. Nr. 41934 bedürfen daher der Ergänzung.

seift!) und nach Acetatzusatz essigsauer gekuppelt. Sie verbrauchten 30 ccm n/10-Diazolösung. Dieser Befund würde, auf die ganze Lösung berechnet, bedeuten, daß neben 2 g freier Dioxysäure ca. 12 g in Form des Esters zugegen waren.

Die übrig gebliebenen 170 ccm wurden alkalisch-sauer gekocht, wobei sich die Dioxysäure in silberweißen Blättchen ausschied. Da die Dioxysäure in heißem Alkohol leicht löslich ist, so wurde die abgeschiedene Salzmenge bis zur Erschöpfung mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade ergab sich eine olivgrün aussehende amorphe Masse von 13 g Dioxysäure.

Diese 13 g wurden nun im Soxhlet-Apparate, zunächst nur einige Stunden lang, mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdunstenlassen des Alkohols in einer Kristallisierschale ergab sich wiederum eine grünlich aussehende Dioxysäure. Diese wurde in Alkohol gelöst und mit Tierkohle am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Filtrieren und Abdunsten des Alkohols war eine ziemliche Aufhellung der Farbe des erhaltenen Produktes zu erkennen.

Die weitere Extraktion des Rückstandes von den 13 g lieferte einen bedeutend helleren alkoholischen Extrakt und dieser eine entsprechend hellere Dioxysäure. Eine Schwefelbestimmung gab ein mit dem theoretischen Wert übereinstimmendes Resultat.

Kristallalkoholbestimmung: M = 240.

0,5647 g gaben, bei 110° getrocknet, eine Gewichtsabnahme von 0,0397 g.

Berechnet für ½ Mol. Kristallalkohol:	Gefunden:
8,75	7,03 %.

Es dürfte damit als ziemlich wahrscheinlich anzunehmen sein, daß die Dioxysäure mit ½ Mol. Alkohol kristallisiert.

0,1055 g getrocknete Substanz ergaben 0,1007 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_8SO_5$ = 240:	Gefunden:
13,34	13,11 %.

Mit vorstehend nachgewiesener Umkochungsmöglichkeit der M-Säure entfällt der Zweifel, ob nicht bei Sulfonierung von Acet-1,5-Naphtylaminsulfonsäure die eintretende Sulfongruppe die m-Stellung zur vorhandenen Aminogruppe einnimmt, da in diesem Falle nach allen bisherigen Erfahrungen eine Umkochung der Aminogruppe ausgeschlossen wäre.

V.

a) Farbstoff aus Benzidin und Säure s_2 in alkalischer Lösung.

1 g Benzidin = ca. $^1/_{180}$ Mol. wurde in bekannter Weise tetrazotiert.

Andererseits wurde 1 g der Säure s_2 in reichlich 50 ccm n/1-Sodalösung gelöst und mit ca. der Hälfte der Tetrazolösung gekuppelt. Es muß etwas Säure s_2 im Überschuß bleiben. Der sich ausscheidende blaue Farbstoff wurde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade gelöst, durch Zusatz von Kochsalz heiß ausgesalzen, nach dem Abkühlen durch ein Baumwollfilter filtriert und auf Tonteller getrocknet.

10 g Baumwolle wurden in üblicher Weise gefärbt und mit β-Naphtol entwickelt.

Die Färbung war vor dem Entwickeln blauviolett. Nach dem Entwickeln mit β-Naphtol zeigte sie ein mißfarbiges Rotviolett. Es würde vielleicht der entsprechende Farbstoff aus einer anderen Tetrazoverbindung als derjenigen des Benzidins eine vorteilhafter ausfallende Färbung liefern.

b) Farbstoff aus Benzidin und Säure s_2 in saurer Lösung.

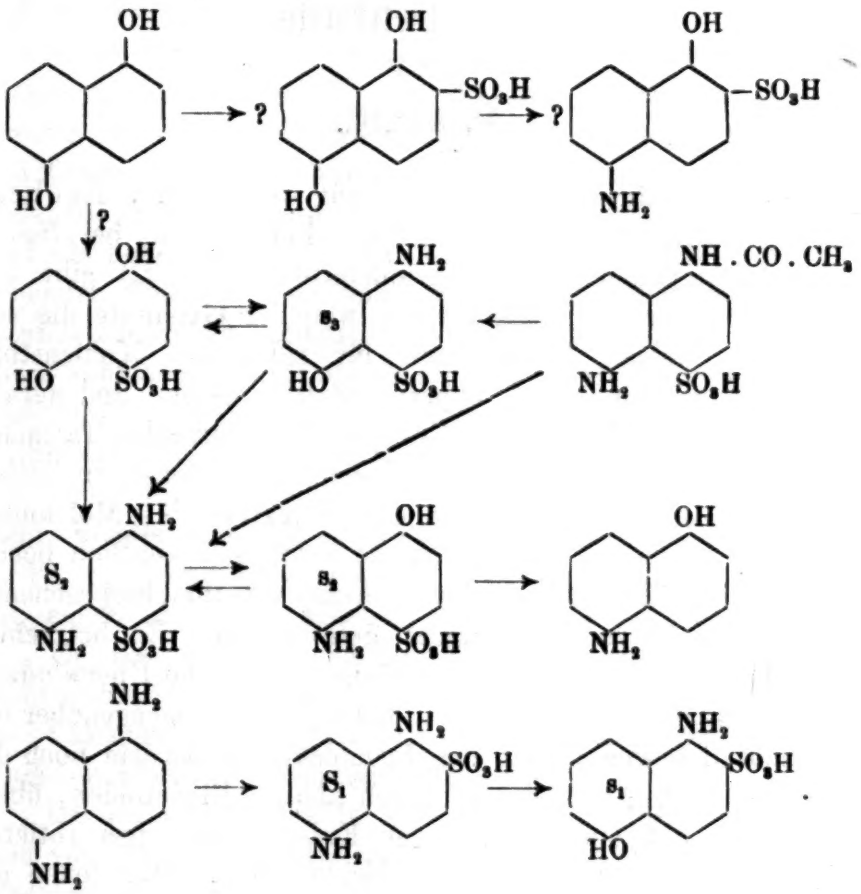
1 g Säure s_2 wurde in 100 ccm heißem Wasser, dem 3 g Acetat zugesetzt waren, gelöst. Nach dem Abkühlen wurde in diese Lösung nicht ganz die Hälfte einer Tetrazolösung aus 1 g Benzidin gegeben. Da der Farbstoff etwas langsam sich bildete, wurde die Reaktionsflüssigkeit bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Am anderen Morgen wurde der Farbstoff mit Natronlauge auf dem Wasserbade gelöst, mit Salzsäure in der Hitze ausgefällt, erkalten gelassen, auf einem gewöhnlichen Filter abfiltriert, etwas mit Wasser ausgewaschen und auf Tonteller getrocknet.

5 g Baumwolle wurden mit ihr wie gewöhnlich gefärbt und mit β-Naphtol entwickelt.

Der vorher tiefblaue Farbstoff bekommt einen rotbraunen Schein beim Diazotieren auf der Faser. Als nach dem gehörigen Auswaschen der Strang in alkalische β-Naphtollösung gebracht wurde, blutete der Farbstoff sehr stark und nahm

eine heller braune Nuance an. Das Ergebnis entsprach also auch in diesem Falle nicht den Erwartungen.

Zum Schluß möge das folgende Schema die von uns durchgeführten Umwandlungen der im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen veranschaulichen:



Das Sieden als Überwindung der Schwere und die Vakuumdestillation;

von

F. Krafft.

Eine ausführliche Veröffentlichung des Herrn v. Rechenberg: „Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck“[1]) gibt mir Anlaß zu mehreren Bemerkungen, weil der Genannte die von mir und meinen Mitarbeitern für zahlreiche Kohlenstoffverbindungen seit 1883[2]) experimentell erwiesene und gerade gelegentlich der Vakuumdestillation näher untersuchte Tatsache, daß unter ganz beliebigen, also auch unter verschwindenden Drucken „der Siedepunkt als eine Funktion des Molekulargewichts“ erscheint, d. h. durch die Schwere wesentlich beeinflußt wird, völlig übersehen und meine von ihm besprochenen Arbeiten wohl zum Teil nicht gelesen hat. Er betrachtet deshalb das Sieden in üblicher Weise nur als die Überwindung äußeren wägbaren Drucks. Ich habe jedoch demgegenüber experimentell bewiesen, daß die Gasmoleküle außerdem noch die Schwere, nach Art außerordentlich kleiner Planetoiden, überwinden, so daß sie also auf der Erdoberfläche frei rotieren können. Damit sind aber die Gesichtspunkte, unter denen die Forschung, insbesondere die kinetische Gastheorie, an Probleme der Molekularphysik herantreten und ihre Berechnungen nachprüfen kann, um einen wesentlich neuen erweitert. Weil nun jedermann meine bezüglichen Arbeiten lesen kann, werde ich mich hier möglichst auf die Ausstellungen v. Rechenbergs beschränken.

Derselbe beginnt seine Darlegungen (S. 475 f.) mit der Erklärung: „da im Destillationskolben ein in die Höhe Strömen von Dampf stattfindet, das durchaus nicht die Erscheinung der

---

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 475 (1909).

[2]) Ber. 16, 1726.

freien Diffusion bildet, sondern nichts anderes, als das Einströmen eines Dampfes aus einem Raum mit höherem Druck in einen anderen mit geringerem Druck darstellt, so müssen Druck und Temperatur des Dampfes im Siedekolben in verschiedener Höhe über der Flüssigkeit verschieden sein. Bei mäßiger Verdampfung und ungehindertem Abzug der Dämpfe sind diese Unterschiede minimal, bei lebhafter Verdampfung können sie aber ziemlich groß werden. Praktisch merkbar werden diese innerhalb des Siedekolbens auftretenden Druck- und Temperaturgefälle nur bei der Destillation von sehr hochsiedenden Körpern unter stark vermindertem Druck werden." Und als habe er Gelegenheit gehabt, eine Kontrolle des vorliegenden Tatsachenmaterials nach dieser Richtung experimentell auszuüben, kommt er zum Schlusse (S. 480 f.): „Man kann wohl ohne Übertreibung sagen, daß all die gewöhnlichen Laboratoriumsbestimmungen des Siedepunktes unter wenigen Millimetern Quecksilberdruck in ihrer Genauigkeit sehr zweifelhaft sind. Sie werden um viele Grade zu hoch sein." Nunmehr wendet sich dieser Autor, nachdem er Versuche von E. Fischer und Harries, die übrigens auf genaue Messung gar keinen Anspruch erheben, kritisiert hat, meinen Arbeiten zu. Er hat aber hinsichtlich derselben nicht eine einzige Kontrollbestimmung ausgeführt; er kennt auch das Wesen der Vakuumdestillation nicht; bei der Besprechung meiner Angaben kommen unrichtige Zitate vor.

Er beginnt nämlich (a. a. O. S. 482) mit der Behauptung, „die von mir (F. Krafft) und meinen Mitarbeitern bestimmten Siedetemperaturen „im Vakuum des Kathodenlichts" interessieren zwar als Destillationsergebnisse hochsiedender Körper, seien aber als Siedepunktsbestimmungen nicht verwendbar". „So wurde", fährt er dann fort, „die Siedetemperatur des n-Heneikosans, $C_{21}H_{44}$, unter 0 mm-Druck, wie Krafft diesen minimalen Druck bezeichnet, zu 129° gefunden.[1]) Bei Vergleich mit den Werten des unter Atmosphärendruck gleich siedenden Quecksilbers würde diese Temperatur einem Drucke von ungefähr 0,5 mm entsprechen, wenn man berücksichtigt, daß die Siedetemperaturen des Quecksilbers bei sinkendem

[1]) Ber. 32, 1633.

Drucke etwas stärker abnehmen, als die des Heneikosan.“ Dieses, wie ich sogleich zeigen werde, verstümmelte Zitat macht v. Rechenberg sodann, um „die Unrichtigkeit der „im Vakuum des Kathodenlichts“ beobachteten Siedetemperaturen nachzuweisen“, zum Mittelpunkt seiner Berechnungen, indem er dasselbe auf zwei Druckseiten verarbeitet, um nachzuweisen, daß diese Siedepunktsangabe noch unter namhaftem überlagerndem Druck zustande gekommen und daher „um viele Grade zu hoch“ sei! Hat denn v. Rechenberg völlig übersehen, daß ich genau eben dasselbe für diese und die übrigen Beobachtungen jener allerersten Mitteilungen — die ich zunächst nur als Destillationsergebnisse hochsiedender Körper im Vakuum veröffentlichte — ausdrücklich festgestellt habe? Unmittelbar vor der zitierten Tabelle, in welcher der Siedep. 129° für das Heneicosan angegeben ist, bemerke ich ausdrücklich (a. a. O. S. 1632, unten): „ich wiederhole hier zunächst die Tabelle (von Ber. 29, 1323), welche die Siedepunkte der höheren Normalparaffine beim Vakuum des Kathodenlichts, für eine Höhe der Dampfsäule von 65 mm, angibt.“ Auch in der von mir zitierten ersten Mitteilung über diesen Gegenstand schicke ich bereits, in klarer Erkenntnis von der Bedeutung höherer Dampfsäulen (die v. Rechenberg selbst (s. o.) auch genügend betont) für die Vakuumdestillation, den Angaben ebenfalls die Bemerkung voraus, daß sich über der Quecksilberkugel stets eine Dampfsäule von 60—70 mm befand. Und drei Zeilen weiter heißt es nochmals, auch in Beziehung auf den Siedep. 129° des Heneicosans: „Sämtliche Destillationen sind sonach mit einer Dampfsäule von 60—70 mm Höhe über der Thermometerkugel ausgeführt worden“. Unter denselben Bedingungen lag der Siedepunkt des Eicosans $C_{20}H_{42}$ bei 121°, der des Nonadecans $C_{19}H_{40}$ bei 111°. Also wurde damals noch der Siedepunkt unter einem gewissen Druck, wenn auch über den Dämpfen Vakuum war (s. u.), und zwar im Hinblick auf die Praxis der Vakuumdestillation abgelesen; und dies hat v. Rechenberg völlig übersehen. Das ist aber um so unverständlicher, als er selbst seine Ausarbeitung mit der allgemein bekannten Bemerkung einleitet (S. 476): es „müssen Druck und Temperatur des Dampfes im Siedekolben in verschiedener Höhe über der

Flüssigkeit verschieden sein", und hinzufügt: „Praktisch merkbar werden diese innerhalb des Siedekolbens auftretenden Druck- und Temperaturgefälle nur bei der Destillation von sehr hochsiedenden Körpern unter stark vermindertem Druck werden" Warum ignoriert er denn da, wo es gerade hierauf an kommt meine bezügliche, zur Korrektion führende Angabe? Hätte er dieses nicht getan, dann hätte er mit der größten Leichtigkeit konstatieren können, daß der Siedepunkt des Heneicosans unter 0 mm und ohne nennenswerte (s. u.) auflagernde Dampfsäule, also wenn man dem 0 mm-Druck sich nach Möglichkeit nähert, nicht bei 129°, sondern volle 28° tiefer, nämlich bereits bei 101° liegt. Denn im weiteren Verlaufe der Arbeiten wurden die Siedepunkte von Substanzen, welche in leeren Räumen leicht zum Sieden erhitzt werden können, auch so angegeben, wie sie sich ermitteln lassen, wenn man die Temperatur des Dampfes unter einer kaum mehr meßbaren überlagernden Dampfschicht abliest. Und dazu bemerke ich in einer Mitteilung[1]), die v. Rechenberg ebenfalls zitiert, ohne sie zu berücksichtigen, Folgendes: „Um jede Entstehung von Druck und Reibung innerhalb der emporsteigenden Dämpfe möglichst zu vermeiden, wurde die Höhe der Dampfsäule im Siedeapparat ein für allemal dadurch fixiert, daß die weite Steigröhre in der gewollten Höhe von 195 mm einfach knieförmig schräg abwärts gebogen und ohne Verengung auch als Übergangsrohr zur kugelförmigen, gut abgekühlten Vorlage benutzt wurde". Hiermit ist aber die angeblich „wenig beachtete Fehlerquelle" v. Rechenbergs völlig eliminiert und seine desfallsigen Vorstellungen sind mir gegenüber gegenstandslos; er kann auch nicht sagen, ich hätte den „drosselungsfreien" Meßapparat ungenügend beschrieben, denn z. B. in einem der Referate über meine Arbeiten[2]) ist dieser Drosselung der Dämpfe nach Möglichkeit vermeidende Apparat, bloß auf Grund meiner Beschreibung in ganz sachgemäßer Weise abgebildet worden. Man hat sich aber, wenn die Dämpfe durch nicht allzu enge Ableitungsröhren abströmen und unter Ausdehnung rasch in evakuierte Vorlagen stürzen, ebensogut vor der entgegen-

[1]) Ber. 38, 242 ff.
[2]) American chem. Journ. 33, 508 (1905).

gesetzten Fehlerquelle, der einer Temperaturerniedrigung des übergehenden Dampfes durch Ausdehnung dieses ins Vakuum hinabstürzenden Dampfes, zu hüten. Schon meine ältesten Apparate genügten übrigens, bei der damals innegehaltenen, sehr mäßigen Destillationsgeschwindigkeit der Rücksicht auf beide, entgegengesetzte Fehlerquellen nahezu vollkommen.

In dem eben erwähnten Apparat, mit unverengt knieförmig abwärts gebogenem Steigerohr, sind nun die Siedepunkte des Nonadecans $C_{19}H_{40}$ und Eicosans $C_{20}H_{42}$ für verschwindende Steighöhen bestimmt worden, so daß sich der entsprechende des homologen Heneicosans $C_{21}H_{44}$ daraus sofort zu 101° (also nicht 129°) ergibt. Es heißt nämlich a. a. O. S. 249: „Nonadecan, $C_{19}H_{40}$, vom Schmelzp. 32°, siedete im Apparat von 195 mm Steighöhe“ (wenn das Quecksilbergefäß des unteren Thermometers sich unter dieser Dampfsäule befand), „bei 115°, während die übergehenden Dämpfe das obere Thermometer auf 84.5° erhitzten. Siedepunktsdifferenz also 30,5°, beim Mol.-Gew. = 268. — Eicosan, $C_{20}H_{42}$, vom Schmelzpunkt 36,7°, siedete im Steigapparat, sobald derselbe ganz von einer normalen Dampfsäule erfüllt war, bei 125°, während das in die abfließenden Dämpfe gerade eintauchende obere Thermometer sehr konstant 93,5° angab. Hier betrug die Siedepunktsdifferenz 31,5°, so daß also bei unseren Messungen, die wir keineswegs als Präzisionsmessungen betrachten, sondern noch für verbesserungsfähig halten, schon ein relativ so geringer Unterschied im Molekulargewicht deutlich hervortritt.“

Aus diesen sämtlichen Angaben ergibt sich nun für obige drei homologe Normalparaffine die nachstehende Siedepunktstabelle für 0 mm, in welcher zwei Daten für das Heneicosan durch Extrapolation berechnet sind:

Normalparaffin	Siedep. Dampfsäule 195 mm	Siedep. Dampfsäule ca. 70 mm	Übergelagerter Dampf minimal
Nonadecan, $C_{19}H_{40}$	beob. 115°	beob. 111°	beob. 84,5°
	> diff. 10°	> diff. 10°	> diff. 9°
Eicosan, $C_{20}H_{42}$	beob. 125°	beob. 121°	beob. 93,5°
	> diff. ber. 8°	> diff. 8°	> diff. ber. 7,5°
Heneicosan, $C_{21}H_{44}$	ber. 133°	beob. 129°	ber. 101°

Bevor also v. Rechenberg die Angabe machte, ich hätte den Siedepunkt des von ihm als Beispiel genannten Heneicosans für 0 mm-Druck, ohne sachgemäße Einschränkung, um 28° höher angegeben, als derselbe aus den Bestimmungen für die beiden vorausgehenden Homologen, das Nonadecan und das Eicosan, mit Sicherheit sich ergibt, hätte er sich durch einen flüchtigen Einblick in die von ihm zitierten Abhandlungen vom wahren Sachverhalt unterrichten können und müssen. Die für Nonadecan und Eicosan veröffentlichten Zahlen hätten ihn über seinen Irrtum hinsichtlich des Heneicosans sofort belehrt. — Somit sind die Berechnungen v. Rechenbergs, bei welchen das vorliegende Beobachtungsmaterial nicht benutzt worden ist, „wertlos", keineswegs aber meine experimentellen und leicht kontrollierbaren Beobachtungen.

---

v. Rechenberg ist infolge seiner summarischen Behandlung meiner bezüglichen Untersuchungen gar nicht auf das eingegangen, wodurch ich die bedeutenden, aber leicht meßbaren Temperaturdifferenzen beim Sieden im Vakuum für verschieden hohe Dampfsäulen — Differenzen, die ich nicht erst im Verlauf meiner Destillationen, sondern von Anfang an bemerkt habe — sowie das Sieden im Vakuum überhaupt mit der Schwerkraft in Zusammenhang bringe: indem ich nämlich deren Abhängigkeit von der Schwere der einzelnen unsichtbaren Moleküle, d. h. vom Molekulargewicht qualitativ und quantitativ vergleichbarer Substanzen, wie des Hexadecans, $C_{16}H_{34}$, und des Dotriacontans, $C_{32}H_{66}$, experimentell nachweise, beispielsweise Berichte **32**, 1629, wo es heißt: „Die nachstehende Tabelle gibt die Siedetemperaturen des n-Hexadecans und n-Dotriacontans im gleichen Apparate beim Vakuum des grünen Kathodenlichts für Steighöhen der Dämpfe von je ca. 65 mm — der Durchschnittshöhe der früheren Versuchsreihen — und je ca. 175 mm an; gegen Ende beider Versuche war das Vakuum anscheinend um ein Geringes vollkommener, als bei deren Beginn.

n-Hexadecan, $CH_3(CH_2)_{14}.CH_3$ Molekulargewicht 226		n-Dotriacontan, $CH_3.(CH_2)_{30}.CH_3$ Molekulargewicht 450	
Dampfsäule	Siedepunkt	Dampfsäule	Siedepunkt
65 mm	64°	65 mm	202°
	Differenz 18°		Differenz 36°
175 mm	82°	175 mm	238°

Wie man sieht, ist die Siedepunktserhöhung in luftleeren Räumen bei einer gleichmäßigen Steigerung der Dampfsäulen von 65 auf 175 mm für das Hexadecan = 18° und für das Dotriacontan = 36°, also für den Kohlenwasserstoff mit doppeltem Molekulargewicht, mehreren gut übereinstimmenden Versuchen zufolge, auch genau die doppelte. Die Gültigkeit des Satzes, den ich bereits vor geraumer Zeit ausgesprochen habe: „Die Siedetemperatur kann allgemein und unter beliebigen Pressionen als eine Funktion des Molekulargewichts betrachtet werden“ — ist damit auch unabhängig vom Luftdruck in aller Strenge erwiesen.“

Er stellt daher die Behauptung auf (S. 486—488), ich bringe jene „durch Druckschwankungen verursachten Temperaturunterschiede mit der Schwere der sichtbaren Dunstwolke in ursächlichen Zusammenhang.“ Darauf erwidere ich kurz: solche Dunstwolken beobachtet man zwar in sehr undichten Vakuumapparaten, niemals aber in gut schließenden und völlig evakuierten, in denen jede Dunst- oder Nebelbildung fast unmöglich ist, und ich habe daher diese grobe Störung auch niemals in Betracht ziehen können. Undichtigkeit der Apparatur — meine Apparate bewahren nach dem Auspumpen das Vakuum des Kathodenlichts stunden- und tagelang — scheint aber für v. Rechenberg die Regel: denn zu der von ihm vorgeschlagenen verbesserten Apparatur bemerkt er auf S. 480: „Eine minimale Undichtheit (sic) des Kautschukverschlusses am Manometer verhindert auch dann den Dampfzutritt zu dem Quecksilber, wenn die Bestimmung längere Zeit dauern sollte.“ Man kann sich hiernach sehr wohl vorstellen, welche übelen Erfahrungen v. Rechenberg auf dem Gebiet der eigentlichen Vakuumdestillation gemacht haben muß. —

Von der Bedeutung, welche die im Vakuum sich bildenden, nach oben relativ scharf abgegrenzten Dampfsäulen (zu deren oberer Begrenzung bzw. Abmessung man zahlreiche Kriterien benutzen kann) für die Destillation im Vakuum des Kathodenlichts haben, hat sich v. Rechenberg daher trotz seiner anfänglichen Betonung dieser Dampfsäulen keinerlei ziffernmäßige Vorstellung gemacht, und er übersieht vollständig ein Hauptresultat meiner Arbeiten, wonach in meßbarer Weise beim Sieden nicht nur äußerer Druck, sondern auch die Schwere überwunden wird, und zwar durch jedes einzelne, vom Boden emporgehobene Molekül. Denn man könnte auch ein einzelnes Molekül, wenn man dieses zu isolieren vermöchte, nicht ohne Überwindung der Schwerkraft in die Höhe heben und in Rotation versetzen. Er versteigt sich daher S. 486 zu der Behauptung: „Die Bezeichnung eines Siedepunkts unter keinem Druck ist eine contradictio in adjecto“ und S. 488 sagt er: „Mit der Schwerkraft kann man diese Siedeerscheinung unmöglich in Zusammenhang bringen, am wenigsten mit der Schwere solch verdünnter Dämpfe“ — als ob verdünnte Dämpfe dem alles beherrschenden Einfluß der Schwere entzogen wären!

Wenn man die in Frage stehenden Dampfsäulen näher studiert hat, dann kann man auch die Vakuumdestillation hochmolekularer organischer Substanzen — sobald man nicht für unmittelbaren Abfluß der Dämpfe von der, im Vakuum ohne Überhitzung überhaupt nur von der Oberfläche Dampf entwickelnden, siedenden Flüssigkeit sorgt — geradezu als eine „Erzeugung relativ scharf begrenzter Atmosphären mittels hochmolekularer Dämpfe“ betrachten. Es hat mir bei sorgfältiger Beobachtung der Tatsachen schon von Anfang an scheinen wollen, und diese Auffassung hat sich immer mehr bestätigt, als unterschieden sich die Dämpfe hochmolekularer Substanzen von den Dämpfen sehr kleiner, flüchtiger, diffusionsfähiger und rasch fortschreitender Moleküle genau so, wie sich Kolloide von Kristalloiden unterscheiden, wenn man die von mir über diesen Gegenstand angestellten theoretischen Erörterungen[1]) mutatis mutandis auf die Dämpfe zur Anwendung bringt, indem man annimmt, daß auch kolloidale Dämpfe in

[1]) Ber. 29, 1334 ff.

sehr kleinen geschlossenen Bahnen rotieren, und ich habe der Erscheinung selbst ja bereits wiederholt prägnanten Ausdruck gegeben. Ein kompetenter Physiker, dem ich die Erscheinungen gelegentlich vorführte, sagte ganz zutreffend: „Ihre Dämpfe verhalten sich ja wie Flüssigkeiten". Dafür ist eben das Molekulargewicht z. B. des Heneicosans, $C_{21}H_{44}$, mit 296 nicht weniger als 18,5 mal schwerer, als dasjenige des Methans, CH_4, und 148 mal schwerer, als das des Wasserstoffs, dieser Hauptstütze der heutigen Gastheorie. Das Molekül des Dotriacontans, $C_{32}H_{66}$, wiegt 225 mal mehr, als ein Wasserstoffmolekül. Da sind doch graduelle Unterschiede in den Eigenschaften der Gase schon von vorneherein sehr wahrscheinlich, ganz so, wie ich das (l. c.) für das allmähliche Auftreten kolloidaler Lösungen beim Aufsteigen in homologen Reihen erwiesen habe. Jedem, der wirkliche Vakuumdestillationen mit hochmolekularen Kohlenstoffverbindungen oder schwer flüchtigen Metallen ausgeführt hat, wird es aufgefallen sein, wie die Dämpfe nach Art von Kolloiden zusammenhalten und sich durch mangelndes Diffusionsvermögen ins Vakuum auszeichnen.

Es ist aber, und das genügt hier, bei den einschlägigen Arbeiten niemals behauptet worden, daß dort auch nur ein annäherndes Vakuum, z. B. ein Druck von nur 0,001 mm sein könne, wo die Dämpfe einer siedenden schwer flüchtigen Substanz sich befinden; im Gegenteil heißt es schon in der ersten Mitteilung über „Siedetemperaturen beim Vakuum des Kathodenlichts"[1]) für die dann weiterhin mitgeteilten Versuche: „der vor den Dämpfen der siedenden Substanz lagernde Druck erwies sich in der Tat als verschwindend klein (S. 1320)", und: „die Vakuumablesung wird somit im Destillierapparat selbst ausgeführt und man kann sicher sein, daß über den destillierenden Dämpfen stets der gleiche, fast verschwindende Druck sich befindet (S. 1322)." In derselben Abhandlung betone ich übrigens zunächst nur „das praktische Interesse (S. 1325) der erhaltenen Resultate", deren „theoretische Ausnutzung noch verfrüht wäre (S. 1328)". Vorsichtiger und sachgemäßer kann man doch eine so weitgreifende experimentelle Neuerung nicht einführen, und dieselbe Vorsicht beobachtete ich auch bei allen späteren Äußerungen. —

[1]) Ber. 29, 1816.

v. Rechenberg hat auch nicht gelesen, was in der nächsten größeren Mitteilung über Vakuumdestillation[1]) zu Anfang gesagt wird, sonst würde er den Siedepunkt des Heneicosans niemals aus dieser Abhandlung ganz ohne Einschränkung zu 129° für 0 mm-Druck angegeben haben. Dort sage ich zu Beginn: „Die konstanten Versuchsbedingungen, welche für die früheren Siedepunktsbestimmungen in leeren Räumen eingehalten wurden, habe ich[2]) genau angegeben und hierbei für die Erzielung übereinstimmender Resultate besonderes Gewicht auf die stets gleichbleibende Höhe der Dampfsäule gelegt. Die Erfahrung, sowie einige, unten näher zu besprechende Versuche haben gezeigt, daß Dämpfe sehr hochmolekularer Körper in nicht zu weiten Steigröhren verhältnismäßig scharf gegen ein darüber befindliches Vakuum abgegrenzt sind, und man kann daher die Höhe dieser Dampfsäulen ziemlich genau beobachten und angeben. Es leuchtet nun ohne weiteres ein, daß solche Dampfsäulen, über denen gar kein Luftdruck mehr lagert, wenn man ihre Höhe beträchtlich steigert, vermöge der Schwere ihrer Teilchen auf ihre untersten Schichten einen bedeutenden Druck ausüben werden; in den untersten Schichten müssen demgemäß die Siedetemperaturen eine dem Druck der darüber gelagerten Dämpfe entsprechende Steigerung erfahren. Sobald man dazu noch in Erwägung zieht, daß erfahrungsgemäß gerade die mit einer Quecksilberpumpe leicht ausführbare Entfernung des allerletzten Luftdrucks, beispielsweise das Hinabsinken desselben von 1 mm auf 0 mm, den Siedepunkt von Substanzen mit hohem Molekulargewicht sehr stark hinunterdrückt, wird es leicht verständlich, daß schon mäßige Erhöhungen der Dampfsäulen, selbst wenn sie den vorgenannten kleinen Druck von 1 mm noch nicht erreichen, auf die Siedetemperatur ganz bedeutenden Einfluß haben müssen."

„In der Praxis der bisher noch wenig benutzten Destillation und Sublimation im Vakuum der Quecksilberpumpe wird man je nach Größe des Apparats und Höhe des Dampfableitungsrohrs, sowie je nach der Menge der Substanz mit sehr wechselnden Steighöhen der Dämpfe zu arbeiten haben, und daher ist die Frage nach dem Einfluß der im Einzelfall erzeugten

[1]) Ber. 32, 1623. [2]) Ber. 29, 1321.

mehr oder weniger hohen Dampfsäulen auf die Siede- oder Sublimationstemperatur im Vakuum die allererste, welche man stellen und durch den Versuch beantworten muß.

1. Die Destillation hochmolekularer Substanzen beim Vakuum des Kathodenlichts unterscheidet sich schon bei geringer Steighöhe der Dämpfe nicht merkbar von der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Ein Versuch, welcher deutlich zeigt, wie die Dampfsäulen hochmolekularer Substanzen recht scharf gegen ein darüber befindliches Vakuum von niedriger Temperatur abgegrenzt sind, besteht darin, daß man in das Steigrohr eines Siedekolbens in verschiedenen Abständen über dem Siedegefäß Elektroden einschmilzt und dann während eines, in dem möglichst evakuierten Apparate ausgeführten Destillationsversuchs feststellt, wie zwischen den oben (in der Figur, in welcher das eingeschmolzene Thermometer weggelassen wurde, bei *b b* und *c c*) befindlichen Elektroden noch gutes Kathodenlicht zu beobachten ist, während sich nur 20—30 mm unterhalb bereits anscheinend „gesättigte Dämpfe" befinden, für welche ein eintauchendes Thermometer die stets wieder wie bei einer Siedepunktsbestimmung unter gewöhnlichem Druck, bis auf mindestens 0,5°—1° genau bei der betreffenden Steighöhe derselben zu beobachtende Siedetemperatur angibt. Die Heizung des Siedekolbens geschieht hierbei durch ein kleines Bad mit Woodscher Legierung unter den zur Vermeidung von Überhitzung erforderlichen Maßregeln (Regulierung des mit kleiner Flamme geheizten Bades durch ein eingetauchtes Thermometer; geringe Höherstellung des Niveaus der siedenden Flüssigkeit über dasjenige der Woodschen Legierung; von der Thermometerkugel muß beständig die wieder kondensierte Flüssigkeit abtropfen u. s. w.)."

Bei diesem Fundamentalversuch, der nach Abblenden der Steigröhre gegen das Heizbad sehr leicht gelingt, war nun ganz gewiß das Manometer nicht vom Thermometer „örtlich getrennt" und setzt derselbe den Beobachter sehr wohl in Stand, sich von dem Vorgang beim Sieden einer hochmolekularen

Flüssigkeit im Vakuum ein richtiges Bild zu machen, das übrigens v. Rechenberg nicht berücksichtigt.

Da nun fast diese ganze Abhandlung sich eingehend mit dem „Einfluß der Dampfsäule auf die Siedetemperatur im Vakuum“ beschäftigt, wird wohl niemand außer v. Rechenberg behaupten, ich habe so augenfällige Tatsachen vernachlässigt; allerdings differieren wir sehr wesentlich in der Auffassung, denn er spricht nur vom Druck- und Temperaturgefälle, beim Einströmen eines Dampfes aus einem Raum mit höherem Druck in einen anderen mit geringerem Druck, ich schreibe außerdem den durch die Dampfsäulen ausgeübten Druck in erster Linie dem Molekulargewicht zu und bringe letzteres für vergleichbare Substanzen auch experimentell (a. a. O.) mit den Siedetemperaturen in den engsten Zusammenhang. Weil diese, wenn man will kolloidalen Dampfsäulen nach oben relativ scharf begrenzt sind, so ist mit Sicherheit anzunehmen, daß in ihnen bis an die oberste Grenze innere Reibung oder Molekularattraktion oder Druck vorhanden sei. Wie groß dieser sein kann, wird im Einzelfalle durch Messungen festgestellt, schwerlich aber zur Zeit schon allgemein so genau vorausberechnet werden können, wie v. Rechenberg dieses für das Heneicosan versucht hat. Angesichts der Erscheinungen, die für jeden geübten Experimentator wahrnehmbar sind, habe ich niemals angenommen, die im Vakuum vermöge ihrer Schwerflüchtigkeit noch regelrecht siedenden Substanzen entwickelten Dampf ohne innere Reibung oder Molekularattraktion oder Druck, oder wie man das nennen will. Ausdrücklich sage ich vielmehr:[1])

„Aus den früheren Mitteilungen über diesen Gegenstand ergibt sich, daß alle schwerer flüchtigen chemischen Verbindungen und Elemente im Vakuum des Kathodenlichts einen leicht bestimmbaren Siedepunkt haben. Destilliert man aus retortenähnlichen Gefäßen ohne Steighöhe für die abströmenden Dämpfe, oder verfährt man mit den Vorsichtsmaßregeln, die in der ersten der beiden voranstehenden Arbeiten beschrieben sind, dann ist das Gewicht der auflagernden, äußerst dünnen Dampfschicht so gering, daß dessen

[1]) Ber. 38, 262 (1904).

Uberwindung durch die siedende Flüssigkeit keinesfalls ausreicht zur Erklärung des Verschwindens einer oft sehr großen Wärmemenge. Diese letztere Tatsache läßt sich aber leicht in objektiver Weise demonstrieren, namentlich durch das plötzliche Konstantwerden der Temperatur einer im Vakuum zu lebhaftem Sieden erhitzten Substanz trotz immer höher gesteigerter Badtemperatur.

Es führt das zu der für die praktisch so wichtige Vakuumdestillation wesentlichen Frage: Welche Molekulararbeit wird durch die beim konstanten Sieden schwer flüchtiger Flüssigkeiten im Vakuum des Kathodenlichts latent werdende Wärme geleistet? worauf zu antworten ist: die im Vakuum bei konstanter Temperatur siedenden Moleküle überwinden, abgesehen von der zwischen ihnen selbst noch angenommenen Anziehung, die Schwerkraft, indem sie von der Erdoberfläche emporgehoben werden, und dies ist ein Vorgang, der überhaupt bei jeder Verdampfung oder Destillation, auch unter stärkeren Drucken, mit in Betracht kommt.

Um in Kürze zeigen zu können, daß und wie diese soeben behauptete Arbeitsleistung vorhanden ist, möchte ich zunächst daran erinnern, daß die von mir synthetisch dargestellten höheren Normalparaffine[1]) bei ihrer Schmelztemperatur sämtlich als Flüssigkeiten fast dasselbe spezifische Gewicht haben, und sich, wie damals gezeigt wurde, in einem durch ihre annähernd gleiche prozentische Zusammensetzung bedingten, vergleichbaren Zustande befinden. Bereits in der Tabelle S. 1721 der zitierten Abhandlung wurde für die 17, damals zuerst rein dargestellten Kohlenwasserstoffe angegeben: „Die Differenz zwischen Schmelzpunkt und Siedepunkt (unter 15 mm) wächst mit dem Molekulargewicht“. Dieses letztere bedingt sonach den Verbleib dieser Körper im flüssigen Zustande. Dasselbe konnte ich bald darauf auch für hochmolekulare Olefine[2]), sowie für hochmolekulare Acetylene[3]) nachweisen. Die direkte Abhängigkeit des Siedepunktes vom Molekulargewicht ergibt sich übrigens auch, unabhängig vom Schmelzpunkt, daraus, daß „bei höheren Paraffinen und Fettsäuren für gleiche Druck-

[1]) Ber. 15, 1687 (1882). [2]) Ber. 16, 3024 (1883), Tabelle.
[3]) Ber. 17, 1374 (1884); 25, 225 (1892), Tabelle.

zunahmen die Differenzen der entsprechenden Siedetemperaturen zugleich mit dem Molekulargewicht wachsen.“ [1]) Daraus schloß ich schon damals (a. a. O.), daß „allgemein und unter ganz beliebigen Pressionen der Siedepunkt als eine Funktion des Molekulargewichts erscheint.“

„Nach Überwindung großer experimenteller Schwierigkeiten hat sich nun dieselbe Tatsache zunächst auch für ein vollkommenes Vakuum und nur mäßig hohe auflagernde Dampfschichten nachweisen lassen.[2]) Einige der damaligen Versuchsergebnisse folgen nachstehend:

Normalparaffin	Schmelzpunkt	Differenz zwischen Schmelzp. u. Siedep. bei 0 mm	Siedep. bei 0 mm, Steighöhe ca. 65 mm	Differenz zwischen Siedep. bei 0 mm u. Siedep. bei 15 mm	Siedep. bei 15 mm
Octadecan, $C_{18}H_{38}$	28°	70°	98°	83,5	181,5°
Nonadecan, $C_{19}H_{40}$	32°	79°	111°	82°	193°
Eicosan, $C_{20}H_{42}$	36,7°	84,3°	121°	84°	205°
Heneicosan, $C_{21}H_{44}$	40,4°	88,6°	129°	86°	215°
Docosan, $C_{22}H_{46}$	44,4°	92,1°	136,5°	88°	224,5°
Tricosan, $C_{23}H_{48}$	47,7°	94,8°	142,5°	91,5°	234°
Heptacosan, $C_{27}H_{56}$	59,5°	112,5°	172°	98°	270°
Hentriacontan, $C_{31}H_{64}$	68,1°	130,9°	199°	103°	302°
Dotriacontan, $C_{32}H_{66}$	70°	135°	205°	105°	310°.“

Hier findet sich also zum dritten Male, und auch diese Angabe übersieht v. Rechenberg, der Siedepunkt des Heneicosans zu 129° bei einer Steighöhe der Dämpfe von ca. 65 mm angegeben, und korrespondierend die Siedetemperaturen des Eicosans zu 121°, des Nonadecans zu 111° — damit auch in dieser Mitteilung einige Zeilen weiter unten die mit möglichster Annäherung bestimmten Siedepunkte „für 0 mm-Druck“ des Eicosans zu 93,5°, des Nonadecans zu 84,5° (woraus sich für Heneicosan derjenige von 101° sofort extrapolieren läßt) ihre reelle Bedeutung erhalten können. —

Um zu zeigen, daß für v. Rechenberg zwar die Rechnung unter den herkömmlichen Gesichtspunkteu zugänglich ist, nicht aber die Kontrolle des tatsächlich vorliegenden Experi-

[1]) Ber. 16, 1725 f. (1883). [2]) Ber. 32, 1629 f. (1899).

ments, und daß er dieselbe Erscheinung unter verschiedenen Gesichtspunkten entgegengesetzt interpretiert, muß ich, um zum Ende seiner Besprechung des Heneicosansiedepunktes zu kommen, aus seiner Veröffentlichung die zwei wichtigsten Stellen nebeneinander zitieren:

S. 484.

„Man kann .... die Unrichtigkeit der „im Vakuum des Kathodenlichts" beobachteten Siedetemperaturen auch durch den Nachweis darlegen, daß unter 0,001 mm-Druck eine Destillation praktisch unmöglich ist. Der Dampf ist unter diesem Druck so verdünnt, daß kein merkbares Destillat erhalten wird. — Nach der Gasgleichung, die man bei diesen außerordentlich verdünnten Dämpfen fast fehlerlos anwenden kann, würde 1 cbm des Dampfes von Heneicosan ($C_{21}H_{44}$) bei 129° (dem angeblichen Siedepunkt für 0 mm-Druck) unter 0,001 mm-Druck 0,0118 g wiegen. Angenommen, der Siedekolben ginge mit Beibehaltung seiner lichten Weite in den Kühler, bzw. in die Vorlage über, und die Weite betrüge 8 cm, also der Querschnitt 0,005 qm, so würde, wenn die 0,0118 g Destillat entsprechend dem Kondensat von 1 cbm Dampf in einer Sekunde erhalten worden wäre, der Dampf mit einer Geschwindigkeit von 1/0,005 = 200 m innerhalb dieser Zeit in dem Siedekolben in die Höhe gerissen worden sein. —

Da nun oben gezeigt wurde, daß bei 1 m Geschwindigkeit noch ein Überdruck von 0,5 mm entsteht, und hier verlangt wird, daß keine Druckdifferenz zwischen Siedekolben und Vorlage auftritt, so würde auch 0,1 m-Geschwindigkeit noch eine zu große Druckdifferenz verursachen. Ich will jedoch 0,1 m-Geschwindig-

S. 490.

„Außer diesem „Siedepunkt unter 0 mm" wollen Krafft und seine Mitarbeiter noch eine andere Konstante einführen, die sog. „minimale Verdampfungstemperatur". Als solche gilt ihnen diejenige Temperatur, bei der die Substanz die ersten merkbaren Spuren der Verdampfung zeigt, z. B. ein eben sichtbarer Metallspiegel in der Vorlage oder ein wägbarer Verdampfungsverlust (in etwa 10 Stunden 0,0001 g bis 0,001 g). Eine Reihe derartig bestimmter minimaler Verdampfungstemperaturen werden mitgeteilt.

S. 491.

Da Krafft mit einer Quecksilberpumpe gearbeitet hat, so konnte auch kein niedrigerer Druck an der Luftpumpe erzielt werden, als ein gesättigter Quecksilberdampf bei der Lufttemperatur, d. i. 0,0013 mm bei 20°. Durch stärkere Abkühlung der betreffenden Teile der Apparatur erreicht es Krafft, den Quecksilberdampf soweit zu verdünnen, daß sogar das Kathodenlicht wieder erlosch, so daß also der Druck des Quecksilberdampfes erheblich unter 0,001 mm gesunken war.

S. 490.

Gegen diese neue Konstante läßt sich mehreres einwenden. Theoretisch beginnt die erste

keit zu Grunde legen. Da sich für die 0,0118 g Substanz eine Dampfgeschwindigkeit von 200 m in einer Sekunde berechnet, so wird dieselbe Substanzmenge bei einer Dampfgeschwindigkeit von 0,1 m in zweitausend Sekunden erhalten. Hieraus ergibt sich, daß bei einem Druck von 0,001 mm aus einem Destillationsapparate, dessen Kolben und Übersteigrohr 8 cm lichte Weite hat, im Maximum 0,0118 g Substanz in 0,556 Stunden oder 1 g Substanz in 44,7 Stunden überdestillieren würden. — Diese Substanzmenge auf 44,7 Stunden Verdampfungszeit verteilt, ist so minimal, daß sie als Dampf nicht einmal Glas und Quecksilber des Thermometers bis zur Dampftemperatur erhitzen und darin erhalten kann; d. h. der ganze Dampf wird schon durch das Thermometer kondensiert.“ Dampfentwicklung einer Substanz bei der geringsten Erhebung über den absoluten Nullpunkt; man kann daher sagen, daß die minimale Verdampfungstemperatur für alle Körper der absolute Nullpunkt ist. Wann aber die Verdampfung praktisch merkbar wird, das ist Auffassungssache, ist jedenfalls kein fixierter Temperaturgrad ....“

Vergleicht man nun diese beiden Parallelstellen, dann sieht man, um nur das hervorzuheben, sofort, daß v. Rechenberg zuerst Daten für die langsame Verdampfung äußerst verdünnter Dämpfe im Vakuum berechnet, und alsdann ohne die Übereinstimmung selbst zu bemerken mitteilt, daß Krafft und Mitarbeiter genau dieselbe Erscheinung in zahlreichen Fällen experimentell untersucht haben. Aber die ernsthafte Berechnung v. Rechenbergs ist nach seiner Auffassung im wesentlichen zutreffend; die mit größter Sorgfalt angestellten Beobachtungen von Krafft und Mitarbeitern seien nicht zu berücksichtigen, so behauptet er ohne die allergeringste greifbare Begründung, und meint wahrscheinlich, damit auch diese neue Konstante, weil sie den üblichen Theorien neues hinzufügt, wieder beseitigt zu haben. Die Sache verhält sich indessen in Wirklichkeit umgekehrt: die Rechnung v. Rechenbergs mit einem angeblich unter 0 mm-Druck bei 129° siedenden Heneicosan ist anfechtbar, meine und meiner Mitarbeiter, durch ihn beanstandeten niedrigsten Verdampfungs-

temperaturen im Vakuum möge v. Rechenberg scharf kontrollieren, ehe er sie kritisiert, und wenn er sich auch nur in einem Falle dem absoluten Nullpunkt experimentell wirklich nähert, dann möge er das mitteilen. Mag man mit v. Rechenberg und seinen Vorgängern selbst annehmen wollen, daß „theoretisch die erste Dampfentwicklung einer Substanz bei der geringsten Erhebung über den absoluten Nullpunkt beginnt", so wird doch wohl tatsächlich niemand Iridiumdampf in einem evakuierten Iridiumgefäß, oder Quarzdampf in einem Quarzglasgefäß ohne Herbeiführung ganz besonderer Bedingungen suchen oder finden, und auf die Tatsachen kommt es an.

Die gegenseitige Molekularanziehung der nichtmetallischen Elemente und ihrer Verbindungen ist, wie man weiß, eine relativ geringe, alle Eigenschaften geben davon Kenntnis. Daher kann man schon a priori im Paraffindampf, wie er sich im Vakuum erzeugen läßt, eine im Verhältnis zum Molekulargewicht und Molekularvolum höchstens sehr kleine Molekularattraktion oder Reibung oder Cohärenz oder Widerstand gegen äußere Drucke annehmen, aber ich habe nirgends der Annahme widersprochen (an deren experimentelles Studium zufällig seit ein paar Monaten herangetreten wurde), daß selbst an der Grenze eines im Vakuum erzeugten Dampfes, z. B. von Nonadecan oder Eicosan oder Heneicosan innere Reibung und Druck nach außen vorhanden seien. Diese Nebenfrage ist aber experimentell diskutabel und wird sich höchstwahrscheinlich in vollen Einklang mit meinen übrigen Beobachtungen bringen lassen, greifen doch die wichtigsten Äußerungen der Zustände der Materie nach den neueren Forschungen stets in einander über.

Bei den elektropositiven Metallen, die bekanntlich trotz niedrigen Atom- und Molekulargewichts dem Schmelzen und Verdampfen einen relativ sehr großen Widerstand entgegensetzen, wäre es noch weit weniger befremdend, daß z. B. Quecksilber und Natrium im Vakuum einen in bezug auf die Schwerkraft gesättigten Dampf entsenden, der zugleich noch einen recht meßbaren Druck nach außen ausüben kann. Selbstverständlich kenne ich die Tensionskurven z. B. des Quecksilbers ebenso genau, wie v. Rechenberg; daher füge ich

u. a. der Angabe, das Quecksilber siede im Vacuum bei ca. 155° (wovon sich ein jeder leicht überzeugen kann, wenn er richtig arbeitet), wörtlich die Bemerkung bei[1]): „Daß eine nennenswerte Überwindung von materiellem Druck für das Quecksilber erst bei 150°—160° beginnt, geht aus den Messungen von Hertz und von Ramsay deutlich hervor, nach denen bis 150° die Tension des Quecksilbers äußerst gering ist, dann aber mit wachsender Temperatur 3 mm erreicht, um hierauf immer rascher zu steigen". v. Rechenbergs Vorwürfe sind auch hier gegenstandslos: aber nur das will ich zur Ergänzung des Gesagten schon kurz feststellen, daß die Tensionskurven wohl aller schwer flüchtigen Substanzen, beginnend mit den durch die schönen Untersuchungen von Bergfeld, Hansen und Knocke festgelegten Initialtemperaturen, zuerst langsam ansteigen, um sich dann plötzlich in recht scharfem Knick aufwärts zu wenden. Und die neue Konstante, die ich als Siedepunkt fürs Vakuum eingeführt habe, liegt stets an der Stelle dieses Knicks: wonach durch meine Arbeiten unsere Kenntnisse von den luftförmigen Substanzen die gleiche Erweiterung erhalten, die Graham für Lösungen, durch Unterscheidungen von Kolloiden und Kristalloiden, dem Wissen geschenkt hat.

Der flüssige Zustand haftet nicht der Materie an, sondern hängt von äußeren Umständen ab, wie z. B. beim Kohlendioxyd und Arsen. Für schwer flüchtige Substanzen, die äußeren Drucks nicht bedürfen, um nach der Schmelzung im tropfbar flüssigen Zustand zu verbleiben, bei welchen also äußere und intermolekulare Attraktionskräfte hierzu bereits genügen, sind auch im Vakuum die Erscheinungen des immer stärker werdenden Verdampfens und schließlichen Siedens ganz die nämlichen, wie für die flüchtigen und nur unter wägbaren Drucken flüssigen Körper, beispielsweise das Wasser, unter gewöhnlichem Druck. Aber auch der Siedepunkt des Wassers (Mol.-Gew. 18) liegt nicht zwischen denjenigen des Wasserstoffs (Mol.-Gew. 2) und Sauerstoffs (Mol.-Gew. 32), sondern weit höher, eben weil das Wassermolekül kolloidalen Charakter im Sinne meiner oben erwähnten theoretischen Erörterungen hat.

---

[1]) Ber. 38, 265.

Ähnlich verhalten sich auch andere Hydroxylverbindungen, wie Glycerin, Glykol und Alkohol — letzterer gegenüber dem trotz seines größeren Molekulargewichts viel tiefer siedenden Äther, im Dampfzustand noch wie gasförmige Kolloide. Manche Probleme zeigen sich da, für deren Lösung zwar die Theorien v. Rechenbergs nicht ausreichen, denen sich aber meine Arbeiten schrittweise nähern.

Schließlich will ich nur noch bemerken, daß man bei Kenntnis der einschlägigen Literatur auch aus der Siedepunktsangabe 143° für Glycerin bei unkorr. 0,2 mm Druck von E. Fischer und Harries[1]) der Vakuumdestillation keinen prinzipiellen Vorwurf machen kann, wie v. Rechenberg das tut. Derselbe sagt nämlich (S. 482): „Diese Angabe läßt sich mit der Bestimmung eines anderen Beobachters vergleichen. Richardson[2]) stellte mit dem Apparate von Ramsay und Young an einer unter Minderdruck destillierten Glycerinfraktion von konstantem Siedepunkte eine Reihe von Dampfdruckmessungen an und fand als Temperatur des gesättigten Glycerindampfes von 0,23 mm Druck 118°." Auch die Vakuumdestillation führt bei sachgemäßer Handhabung zu entsprechenden Resultaten wie die Tensionsbestimmung für das Glycerin, denn E. Erdmann, der sich ebenfalls erfolgreich mit diesem Gegenstand beschäftigte, macht[3]) folgende Angabe: „Glycerin, Siedepunkt bei 0,056 mm Druck 115° bis 116° (Steighöhe der Dämpfe 175 mm). E. Fischer gibt an 143° bei 0,2 mm". — Weiterhin ist das Glycerin in dieser Richtung mit einem Resultat, welches sich aus der Angabe Erdmanns mindestens annähernd vorausberechnen ließe, von P. Lehmann, dessen Versuche ich gesehen habe, 1906 untersucht worden; derselbe findet nach seiner bezüglichen Veröffentlichung für reines, bei gänzlich verschwundenem Kathodenlicht gleichmäßig und nicht allzu lebhaft überdestillierendes Glycerin während 20 Minuten die konstante Siedetemperatur

---

[1]) Ber. 35, 2162 (1902).
[2]) Journ. chem. Soc. 49, 764 (1886).
[3]) Ber. 36, 3461 (1903).

100°—101° an einem in die obere Schicht der Dämpfe eintauchenden Thermometer. In dessen Niveau muß der Druck des Glycerindampfs bereits recht klein gewesen sein! Also ist das Glycerin, wie alle übrigen schwer flüchtigen Körper der exakt beobachtenden Vakuumdestillation ebenso zugänglich, wie der Tensionsmessung, trotz der Behauptungen v. Rechenbergs, die, ohne neues Tatsachenmaterial, damit für mich erledigt sind.

Heidelberg, 8. Juli 1909.

Mitteilung aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

Über die Herstellung der α-Halogenfettsäureester;

von

B. Rassow und R. Bauer.

Da wir für synthetische Versuche[1]) größerer Mengen α-Bromfettsäuren bedurften, haben wir die vielerlei Methoden, die in der Literatur zur Darstellung dieser Körperklasse beschrieben sind, durchgearbeitet. Leider war das Resultat in den meisten Fällen ein negatives. Wir erachten es aber nicht für überflüssig, diese negativen Resultate neben den positiven in aller Kürze zu erwähnen. Kann doch vielleicht ein Fachgenosse im folgenden einen nicht ganz unwichtigen Fingerzeig finden.

Die Herstellung von α-Bromfettsäuren geschieht am besten nach der von K. Auwers und R. Bernhardi ausgearbeiteten Methode[2]) durch Behandlung der freien Fettsäuren mit Brom und rohem Phosphor. Für die Darstellung von Bromdialkylacetamiden hat die Firma Kalle & Co. diese Reaktion in einer Patentschrift angeführt. — Nach einer eben-

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] 80, 87 (1909).

[2]) Ber. 24, 2209 (1891); Chem. Centralbl. 1905, S. 685; D. R. P. 158220: Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden.

falls in der Literatur angegebenen Methode kann man die Dialkylessigsäuren erst durch Einwirkung von Phosphorpenta- oder -trichlorid in die Säurechloride überführen, die sich dann weiter leicht bromieren lassen. Ein drittes Verfahren führt von den Dialkylmalonsäuren in einer Reaktion zu den Bromdialkylessigsäuren.[1]) Nach der Patentschrift der Firma Kalle & Co. werden die Dialkylmalonsäuren mit der äquimolekularen Menge Brom auf 180° in geschlossenen Gefäßen erhitzt.

Folgende Gleichung ist ein Ausdruck für die Reaktion:

$$(C_2H_5)_2.C.(COOH)_2 + Br_2 = (C_2H_5)_2.C.Br.COOH + HBr + CO_2.$$

Bei den Hilfsmitteln des Laboratoriums haben wir es aber wenig vorteilhaft gefunden, nach dieser Methode zu arbeiten. Denn beim Öffnen der Einschmelzrohre verursachen die unter außerordentlich starkem Druck entweichenden Gase, die bei dem Prozeß entstehen, große Substanzverluste. Aus dem Bromdiäthylacetylbromid oder -chlorid stellten wir durch Behandeln mit absolutem Alkohol den Bromdiäthylessigester her. Dieser ist ein wasserhelles Öl von angenehmem, aromatischem Geruch. Unter gewöhnlichem Druck läßt er sich bei 196° unzersetzt destillieren. —

Da die Diäthylessigsäure und die Diäthylmalonsäure sehr teure Ausgangsmaterialien sind, haben wir noch eine Reihe anderer Methoden zur Gewinnung von α-Halogenfettsäureestern auf ihre Verwendbarkeit geprüft. Zuerst gingen wir von dem entsprechenden Oxysäureester, $CO_2(C_2H_3) . C(OH)(C_2H_5)_2 . CO_2C_2H_5$, dem sogenannten Diäthoxalsäureester aus und versuchte durch Einwirkung von Halogenphosphor in bekannter Weise das Hydroxyl durch Halogen zu ersetzen.

Bei ihren Arbeiten über die Überführung von Oxysäuren in Fettsäuren haben bereits W. Markownikoff und St. Drobjasgin[2]) diese Reaktion ausgeführt. Sie wollen aus Diäthyloxyessigsäureester („Diäthoxalsäureester") einen Chlorisocapronsäureester erhalten haben, der bei der Reduktion mit

---

[1]) Chem. Centralbl. 1906, S. 1694; D.R.P. 175585: Verfahren zur Darstellung von Bromdialkylacetamiden.

[2]) Ber. 6, 1175 (1873).

Natriumamalgam ihnen Diäthylessigsäure lieferte. Der Prozeß sollte also nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$$5\,HO.C.(C_2H_5)_2.COOC_2H_5 + PCl_5 = 5\,Cl.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5 + H_3PO_4.$$
$$ClC(C_2H_5)_2COOH + H_2 = H.C.(C_2H_5)_2.COOH + HCl.$$

Eine nähere Beschreibung der Versuchsanordnung fehlt, und es erscheint unwahrscheinlich, daß der erwähnte Chlorisocapronsäureester überhaupt von ihnen isoliert worden ist. Wir ließen unter verschiedenen Bedingungen Phosphorpentachlorid auf Diäthyloxyessigsäureester einwirken. Das Resultat war stets das gleiche: Wir erhielten in allen Fällen nur Äthylcrotonsäureester. Es findet also kein Austausch von Hydroxyl gegen Chlor statt, sondern eine Abspaltung von Wasser.

Auch von Frankland, Duppa und Geuther[1]) ist über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthyloxyessigsäureester gearbeitet worden. Ihre Resultate stehen in Widerspruch mit der Angabe von Markownikoff. Sie beschreiben den Prozeß so, daß zuerst das Diäthyloxyessigsäurechlorid entsteht, welches beim Destillieren in Äthylcrotonsäurechlorid übergeht.

$$HO.C.(C_2H_5)_2.COOC_2H_5 \longrightarrow HO.C.(C_2H_5)_2.COCl \longrightarrow$$
$$C_2H_4 = C.C_2H_5.COCl.$$

Demnach würde bei den Estern tertiärer Oxysäuren Phosphorpentachlorid von der gleichen Wirkung sein, wie Phosphortrichlorid. Dieses führt ja derartige Ester unter Wasserabspaltung in die Ester der ungesättigten Säuren über. So ergibt z. B. Oxyisobuttersäureester mit Phosphortrichlorid Methacrylsäureester. —

Wir studierten ferner die Einwirkung von Phosphortribromid auf Diäthyloxyessigsäureester. Auch in diesem Falle verläuft die Reaktion lediglich unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Äthylcrotonsäureester. Dagegen gelangten wir bei Verwendung von Phosphorpentabromid zu bromierten Verbindungen; ihr Bromgehalt ist aber größer, als der des Bromdiäthylessigesters. Bei der Leichtigkeit, mit der das Pentabromid Brom abspaltet, läßt sich das Entstehen dieser Verbindungen folgendermaßen erklären:

In gleicher Weise wie bei der Reaktion mit den anderen Phosphorhaloiden entsteht zuerst durch Abspaltung von Wasser

[1]) Jahresber. Chem. 20, 456 (1867).

der Äthylcrotonsäureester; an diesen lagern sich sodann zwei Atome Brom an unter Bildung eines dibromierten Esters.

$$HO.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5 \rightarrow C_2H_4 = C.C_2H_5\ COOC_2H_5 \rightarrow C_2H_4Br_2C.C_2H_5.COOC_2H_5.$$

In der Kälte entstanden aus dem Diäthyloxyessigsäureester mit Phosphorpentabromid Produkte, die zugleich Phosphor und Brom enthielten. Auch durch mehrfaches Destillieren im Vakuum waren die phosphorhaltigen Verunreinigungen nicht zu entfernen. Da nebenher stets Zersetzung eintrat, war an eine Reindarstellung eines Produktes nicht zu denken. —

Zu Halogenfettsäureestern kann man bekanntlich auch kommen durch Anlagerung von Halogenwasserstoff an Ester ungesättigter Säuren. Wir unterwarfen daher den bei unseren vorhergehenden Versuchen erhaltenen Äthylcrotonsäureester der Einwirkung von Bromwasserstoff. Bei diesem Versuche erhielten wir zwar eine Verbindung von der Zusammensetzung des Bromdiäthylessigesters, da aber mit der nur geringen, zur Verfügung stehenden Menge nicht zu ermitteln war, ob das Bromatom in α- oder β-Stellung sich befand, sahen wir von weiteren Versuchen mit diesem Ester ab.

Schließlich mag noch eine Reaktion Erwähnung finden. Auch Halogenwasserstoff kann bekanntlich mit der Hydroxylgruppe von Oxysäuren so reagieren, daß unter Bildung von Wasser das Halogen an die Stelle des Hydroxyls tritt. So kann man z. B. von der Milchsäure oder Oxybuttersäure zu Brompropionsäure und Brombuttersäure gelangen. Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Diäthyloxyessigsäureester führte aber lediglich zur Bildung der freien Oxysäure, rief also nur hydrolytische Spaltung des Esters hervor.

Experimentelles.

Herstellung des Bromdiäthylessigsäureesters.

Als Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche diente Diäthylmalonsäure, die wir nach dem von M. Conrad angegebenen Verfahren[1]) herstellten. Durch Erhitzen auf 180° führten wir sie unter Abspaltung von Kohlendioxyd in die Diäthylessigsäure über.[2]) Diese Reaktion nimmt man am

[1]) Ann. Chem. 204, 138 (1880). [2]) Daselbst 204, 141 (1880).

besten in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler vor, in dem man darauf die Bromierung ausführt.

Entsprechend der von Zelinsky[1]) und von K. Auwers und Bernhardi[2]) mehrfach benutzten Methode zur Bromierung von Säuren verfährt man in folgender Weise:

Man mischt die ölige Diäthylessigsäure mit rothem Phosphor und läßt langsam Brom zutropfen. Unter Erwärmung geht alsbald die Bildung des Diäthylacetylbromids vor sich. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man gelinde auf dem Wasserbad, bis die Bromwasserstoffentwicklung aufhört. Sodann gibt man die weitere theoretische Menge von Brom langsam hinzu und erwärmt ebenfalls bis zum Aufhören der Bromwasserstoffenswicklung auf dem Wasserbad. Das entstandene Bromdiäthylacetylbromid wird nach dem Abkühlen vorsichtig in absoluten Alkohol gegossen. Zur Überführung in den Ester erwärmt man nun so lange auf dem Wasserbad, bis der Geruch des Säurebromids verschwunden ist. Das Reaktionsprodukt wird zur Abscheidung des gebildeten Esters in Wasser gegossen. Nach dem Waschen mit Natriumbicarbonatlösung trocknet man ihn mit Natriumsulfat. Das so erhaltene Rohprodukt läßt sich durch eine Destillation unter vermindertem Druck leicht reinigen. Nach einmaliger Fraktionierung geht die Hauptmenge unter einem Druck von 17 mm bei 90°—94° über.

Zur Brombestimmung genügt ein mehrstündiges Erhitzen auf 200° mit konzentrierter Salpetersäure im Bombenrohr.

0,2500 g Substanz gaben 0,2100 g AgBr.

	Berechnet für $C_8H_{15}O_2Br$:	Gefunden:
Br	35,85	35,75 %.

Der α-Bromdiäthylessigester ist ein wasserhelles Öl von aromatischem Geruch. Unter gewöhnlichem Druck destilliert er unzersetzt. Die Brombestimmung in dem bei 194°—196° unter Atmosphärendruck destillierten Ester ergab folgende Resultate:

0,2630 g Substanz gaben 0,2215 g AgBr.
0,1057 g Substanz gaben 0,0889 g AgBr.

	Berechnet für $C_8H_{15}O_2Br$:	Gefunden:	
Br	35,85	35,84	35,72 %.

[1]) Ber. 20, 2026 (1887). [2]) Ber. 24, 2209 (1891).

Bei einem anderen Versuch stellten wir uns, nach Angaben von Freund und Hermann[1]), durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Diäthylessigsäure das Diäthylacetylchlorid her. Durch Erwärmen mit Brom auf dem Wasserbad geht es leicht in das Bromdiäthylacetylchlorid über. In der oben angegebenen Weise stellten wir auch aus diesem den Ester her. Ebenso benutzten wir dazu Bromdiäthylacetylchlorid, das uns von der Firma Kalle & Co. in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt war, wofür wir der Fabrik auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthyloxyessigsäureester (Diäthoxalsäureester) bei höherer Temperatur.

Den für die folgenden Versuche benutzten Diäthyloxyessigsäureester bereiteten wir uns im wesentlichen nach den Angaben von Chapmann und Smith.[2])

Wir ließen zunächst Phosphorpentachlorid auf den Ester einwirken. Zu einer Lösung von 50 g Diäthyloxyessigsäureester in 100 g Chloroform wurden allmählich 65 g Phosphorpentachlorid hinzugegeben. Dieses löste sich unter geringer Erwärmung und unter Entweichen von Chlorwasserstoffdämpfen auf. Sobald die Reaktionswärme nachgelassen hatte, wurde bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Das gebildete Säurechlorid geht bei der Destillation unter vermindertem Druck größtenteils zwischen 40° und 54° über. Die Hauptfraktion reagiert heftig mit absolutem Alkohol.

Das Säurechlorid wurde sodann mit absolutem Alkohol vermischt und einige Zeit lang auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Eingießen in Wasser schied sich der gebildete Ester ab. Er wurde durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung von Säuren befreit und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation unter vermindertem Druck ging sofort die Hauptmenge zwischen 55°—65° über.

---

[1]) Ber. 23, 189 (1890).

[2]) Jahresber. f. d. Fortschr. d. Chem. 20, 451 (1867).

Eine Chlorbestimmung zeigte aber, daß in dem Ester nur 2% Chlor enthalten waren.

Unter gewöhnlichem Druck destillierte die Substanz konstant bei 163°. Dies ist der Siedepunkt des Äthylcrotonsäureesters. Das Resultat der Einwirkung von Phosphorpentachlorid war also lediglich eine Abspaltung von Wasser.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthyloxyessigsäureester bei niederer Temperatur.

50 g Diäthyloxyessigsäureester wurden in 150 g Chloroform gelöst und allmählich unter Kühlung mit Eiswasser 65 g Phosphorpentachlorid hinzugegeben. Nach 36 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Chloroform unter vermindertem Druck verdunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt.

Das Reaktionsgemisch wurde in üblicher Weise mit Wasser und mit Bicarbonatlösung zur Entfernung der nebenbei entstehenden Phosphorsäureester gewaschen, dann mit Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation unter vermindertem Druck ging die Substanz sofort fast vollständig bei 60°—65° über. Unter gewöhnlichem Druck destillierte sie konstant bei 163°.

Es resultiert also auch bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Diäthyloxyessigsäureester mit Phosphorpentachlorid nur Äthylcrotonsäurester.

Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Diäthyloxyessigsäureester bei höherer Temperatur.

Bei diesem Versuche wurde im wesentlichen unter den gleichen Bedingungen gearbeitet, wie früher für das Phosphorpentachlorid angegeben. Wir wandten auf 20 g Ester 55 g Phosphorpentabromid an. Beim Erwärmen wurde das Auftreten von freiem Brom beobachtet, was auf die leichte Zersetzlichkeit des Phosphorpentabromids zurückzuführen ist. Das Produkt wurde in üblicher Weise gereinigt. Bei der Destillation unter vermindertem Druck konnten wir ein bei 110° bis 112° unter einem Druck von 12 mm übergehendes Produkt fassen.

Die Resultate der Brombestimmung nähern sich den Werten, die sich für die Zusammensetzung eines Dibromdiäthylessigsäureesters (Dibromisocapronsäureesters) berechnen lassen.

0,2088 g Substanz gaben 0,2564 g AgBr.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_2Br_2$:	Gefunden:
Br	52,95	52,26 %.

Die Bildung eines Dibromisocapronsäureesters ist am wahrscheinlichsten durch Anlagerung von zwei Bromatomen an primär entstandenen Äthylcrotonsäureester zu erklären.

Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Diäthyloxyessigsäureester bei niederer Temperatur.

Die Versuchsbedingungen waren die gleichen, wie sie oben für das Phosphorpentachlorid angegeben worden sind. Bei der Destillation unter vermindertem Druck erhielten wir Produkte, die zwischen 60°—125° übergingen. Bei dieser Temperatur trat Zersetzung ein unter Abscheidung einer festen, gelben Substanz und unter Entwicklung von phosphorwasserstoffähnlich riechenden Dämpfen. Trotz öfteren Destillierens konnten die höher siedenden Fraktionen nicht phosphorfrei erhalten werden. Auch nach mehrmaliger Destillation trat stets teilweise Zersetzung ein. Außerdem sind diese Produkte noch bromhaltig. Da sie sich nicht weiter reinigen ließen, wurde von einer quantitativen Analyse abgesehen. — Durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Diäthyloxyessigsäureester bei niederer Temperatur entstehen demnach kompliziertere Produkte; die normale Reaktion, der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Halogen, gelang uns auch in diesem Falle nicht.

Einwirkung von Phosphortribromid auf Diäthyloxyessigsäureester.

30 g Ester in Chloroformlösung wurden mit 20 g Phosphortribromid, die gleichfalls in Chloroform gelöst waren, vermischt. Es trat nur eine mäßige Erwärmung ein unter schwacher Gelbfärbung des Gemisches. Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur isolierten wir in der mehrfach ausgeführten Weise das Rohprodukt. Dieses ging bei der Destillation unter vermindertem Druck glatt bei 65°

über und war fast völlig frei von Brom. Unter gewöhnlichem Druck destillierte das Öl bei 165°, dem Siedepunkt des Äthylcrotonsäureesters. Phosphortribromid bewirkt also auch nur die Abspaltung von Wasser unter Bildung des ungesättigten Säureesters.

Anlagerung von Bromwasserstoff an Äthylcrotonsäureester.

Der Äthylcrotonsäureester vom Siedepunkt 164°—165°, den wir bei unseren früheren Versuchen erhalten hatten, wurde mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Bombenrohr mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Das entstandene Produkt destillierten wir unter vermindertem Druck, wobei die Hauptmenge zwischen 95°—130° überging. Der Bromgehalt der einzelnen Fraktionen betrug 27—30% Brom. Die erhaltenen Produkte wurden nochmals der Einwirkung von Bromwasserstoff unterworfen. In diesem Falle stieg bei der Destillation die Temperatur sofort auf 120°, und es gelang uns, ein bei 127° unter einem Druck von 20 mm übergehendes Produkt zu isolieren.

Eine Brombestimmung lieferte Resultate, die auf einen Bromisocapronsäureester stimmen.

0,2002 g Substanz gaben 0,1698 g AgBr.

	Berechnet für $C_8H_{15}O_2Br$:	Gefunden:
Br	35,85	36,09 %.

Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf den Ester der ungesättigten Säure führt also, wenn auch mit sehr geringer Ausbeute, zu einem Bromfettsäureester. Es ist natürlich bei der Anlagerung von Bromwasserstoff möglich, daß das Brom entweder in α- oder in β-Stellung tritt. Bei der nur kleinen, zur Verfügung stehenden Menge konnte aber nicht festgestellt werden, welches der beiden Isomeren vorlag.

Behandlung von Diäthyloxyessigsäureester mit Bromwasserstoff.

Diäthyloxyessigsäureester wurde mehrere Stunden lang mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf 100° im Bombenrohr erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck schieden sich

im Kühlrohr Kristalle aus. Die Substanz wurde daher durch Umkristallisieren gereinigt. Außer in Petroläther löst sie sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In rein weißen, flachen, spießigen Kristallen erhielten wir sie aus absolutem Äther unter Zusatz von leicht siedendem Petroläther. Die Kristalle schmelzen bei 80°.

Die Elementaranalyse lieferte Resultate, aus denen sich eine Verbindung von der Formel $C_6H_{12}O_3$ berechnet.

0,1992 g Substanz gaben 0,3985 g CO_2 und 0,1596 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_3$:	Gefunden:
C	54,54	54,56 %
H	9,15	8,96 „ .

Diese Zusammensetzung entspricht der Diäthyloxyessigsäure. Sowohl der Schmelzpunkt, als auch die Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit den hierfür vorhandenen Angaben überein. Durch den Bromwasserstoff wird also lediglich Hydrolyse des Diäthyloxyessigsäureesters bewirkt.

Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.

Über die Konstitution der Thiophenochinone. Erwiderung an Herrn Arthur Michael;

von

Theodor Posner.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit: „Das Chinon vom Standpunkte des Entropiegesetzes und der Partialvalenzhypothese“[1]) bemüht sich Arthur Michael[2]) nachzuweisen, daß der Versuch Thieles, sowie mein eigener, sich eng an Thiele anschließender Versuch[3]), das eigenartige chemische Verhalten

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 418.

[2]) Der Übersichtlichkeit wegen sollen im folgenden alle Hinweise und Zitate aus der Michaelschen Arbeit kursiv gedruckt werden. Die Seitenzahlen und Zitate im gewöhnlichen Druck beziehen sich auf meine Arbeit.

[3]) Ann. Chem. 336, 85.

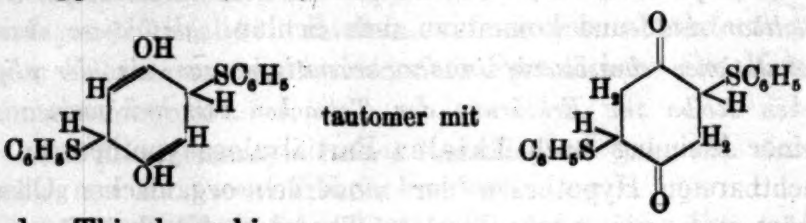
des Chinons vom Standpunkte der Partialvalenzhypothese aus zu erklären, zu Schlüssen führen, die „*teils mit dem Experiment im Widerspruch stehen, teils einander widerstreiten und teils völlig unhaltbar sind*“ und kommt zu dem Schluß, „*daß diese unreifen Spekulationen ebensowenig in der aromatischen wie in der aliphatischen Reihe zur Erklärung der Tatsachen dienen können.*“ Da meiner Meinung nach Thieles Partialvalenzhypothese zu den fruchtbarsten Hypothesen der modernen organischen Chemie gehört und, wie wenige andere Theorien, Klarheit in weite, bis dahin unverständliche Gebiete experimenteller Tatsachen gebracht hat (was ich von den Spekulationen Michaels nicht glaube), war es mir eine besondere Freude, von Michael in so guter Gesellschaft abgetan zu werden. Ich will auf die Einwendungen Michaels gegen die Thielesche Theorie und deren Anwendung auf die Reaktionen des Chinons hier nicht näher eingehen, weil ich hoffe, zu dieser Frage später weiteres experimentelles Material liefern zu können, und weil ich die Unhaltbarkeit verschiedener Michaelscher Annahmen schon in meiner Arbeit (S. 104, 108, 113) bewiesen zu haben glaube. Ich will vielmehr hier nur kurz zu zeigen versuchen, daß Michael das experimentelle Material meiner oben zitierten Arbeit vollkommen unrichtig gedeutet hat.

Der Einfachheit wegen werde ich an der Hand der Michaelschen Arbeit Schritt für Schritt den dort gemachten Einwendungen folgen und dieselben zu widerlegen versuchen.

Ich habe in meiner Arbeit nachgewiesen, daß das „Thiophenochinon“ (das von Tröger und Eggert[1]) zuerst dargestellte Additionsprodukt von 2 Mol. Thiophenol an 1 Mol. Chinon) bei der Oxydation in der Kälte, in einem hydroxylfreien, nicht dissoziierenden Lösungsmittel und ohne ein fremdes Oxydationsmittel, vielmehr durch die oxydierende Wirkung überschüssigen Chinons ein Dithiophenylchinon liefert, wovon weiter unten noch ausführlicher die Rede sein wird. Auf Grund dieser außergewöhnlich einfach verlaufenden Oxydation, die nach allen Erfahrungen Umlagerungen ausschließt, ist mit Sicherheit zu schließen, daß schon in dem Thiophenochinon die beiden Thiophenylreste am

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 482.

Benzolkern stehen, und zwar an anderen Kohlenstoffatomen als die Hydroxylgruppen. Dies führte mich zu der Aufstellung der Doppelformel (S. 89):



für das Thiophenochinon.

Ich habe dann weiter ausgeführt, daß es zunächst gleichgültig ist, ob man annimmt, daß sich die beiden Thiophenolmoleküle an die Kohlenstoffdoppelbindungen des Chinons oder an die beiden im Chinon anzunehmenden „konjugierten Systeme" addieren, weil in beiden Fällen schließlich die gleiche Doppelformel resultiert. Auf die Gründe, die mich dazu geführt haben, die zweite der beiden angeführten Möglichkeiten als die wahrscheinlichere anzunehmen, komme ich später noch zurück, ebenso auf die Annahme, daß die beiden Thiophenylreste in p-Stellung zueinander stehen.

Die von mir angenommene Thiophenochinonformel gründet sich, wie schon erwähnt, darauf, daß das Thiophenochinon in außerordentlich leichter Reaktion, die Umlagerungen ausschließt, zu Dithiophenylchinon oxydierbar ist. Der Haupteinwand, den Michael (*S. 432*) hiergegen macht, ist der folgende. *„Zieht man in Betracht, daß Thiophenochinon in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln sofort in seine Komponenten zerfällt, und daß Posner zu diesen Versuchen zunächst Wasser zufügte und dann eine wäßrige Permanganatlösung verwandte, so ist es wahrscheinlich, daß er nicht Thiophenochinon, sondern ein Gemisch von Thiophenol und Chinon oxydierte. Die Oxydation von Thiophenochinon zu Dithiophenylchinon, worauf die „ganz einwandsfreie" Beweisführung der Konstitution der ersteren gestützt wird, hat also Posner in diesen Versuchen eigentlich nicht ausgeführt, und diese Versuche beweisen nur, daß Dithiophenylchinon durch Oxydation eines Gemisches von Thiophenol und Chinon gebildet wird. Es fehlt also die experimentelle Grundlage für die von Posner befürwortete Struktur des Thiophenochinons."* Dieser Einwand zeigt zunächst nur, daß Michael meine Arbeit nicht mit der nötigen Sorgfalt gelesen hat. Ich habe

zwar (S. 124) als zweckmäßigste und rascheste Darstellungsmethode des 3,6-Dithiophenylchinons die Oxydation mit wäßriger Permanganatlösung empfohlen, auf derselben Seite aber angegeben, daß die Oxydation auch in Chloroform, Äther, Ligroin und Benzol ohne weitere Zusätze von selbst vor sich geht. Später (S. 128, Anmerkung 39) habe ich dann nochmals ausdrücklich betont, daß, wenn man Chinon und Thiophenol in Ligroinlösung mischt und das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln stehen läßt, durch die Oxydationswirkung des überschüssigen Chinons als einziges faßbares Oxydationsprodukt das 3,6-Dithiophenylchinon entsteht. Hier ist weder ein hydroxylhaltiges Lösungsmittel verwandt, noch ist Wasser zugegen, von einem hydrolytischen Zerfall des Thiophenochinons kann also gar nicht die Rede sein. Der Haupteinwand Michaels ist also grundlos und ist nur auf dessen flüchtige Kenntnisnahme meiner Arbeit zurückzuführen.

Ein weiterer Einwand Michaels gründet sich auf den quantitativen Verlauf der Bildung des Dithiophenylchinons. Michael schreibt hierüber *(S. 432)*: *„Nach den Angaben Posners entstehen aus 2,5 g Chinon im Laufe von 24 Stunden 1,96 g Thiophenochinon und mit dieser Quantität könnten bei glatter Oxydation nur 1,91 g Dithiophenylchinon gebildet werden. Es kann daher das bei der Oxydation gewonnene Dithiophenylchinon (3,1 g) nicht allein aus dem vorher gebildeten Thiophenochinon herstammen, sondern es muß wenigstens zum Teil durch die Oxydation eines Gemisches von Thiophenol und Chinon entstehen.“* Dies quantitative Verhalten sagt zunächst über die Konstitution des entstehenden Niederschlages gar nichts aus. Die Bruttozusammensetzung des Thiophenochinons ist, was als sicher festgestellt gelten kann und was auch Michael nicht in Zweifel zieht, 1 Mol Chinon + 2 Mol Thiophenol. Welche Konstitution man nun auch dem Niederschlag zuteilen mag, die Tatsache, daß dieser Niederschlag aus den äquivalenten Mengen seiner Komponenten nicht quantitativ ausfällt, macht es wahrscheinlich, daß bei seiner Bildung unter diesen Bedingungen noch Produkte anderer Zusammensetzung entstehen können. Diese Nebenprodukte oder Zwischenprodukte sind nicht bekannt, aber der ganze quantitative Verlauf läßt sich vollkommen verstehen,

wenn man die durchaus wahrscheinliche Annahme macht, daß das Thiophenochinon mit noch weiteren Thiophenolmolekülen leicht zersetzliche Additionsprodukte gibt, die in der Ligroinmutterlauge löslich sind. Wenn man äquivalente Lösungen von Chinon und Thiophenol in Ligroin mischt, kommt es zu einem Gleichgewicht zwischen der ausfallenden Thiophenochinonmenge und der in Lösung bleibenden Menge komplexerer Additionsverbindungen. Setzt man aber das Chinon in großem Überschuß zu, so wird die Bildung dieser löslichen, thiophenolreicheren Produkte zurückgedrängt und es fällt nun quantitativ diejenige Thiophenochinonmenge aus, die der Gesamtmenge Thiophenol entspricht (vgl. S. 122 meiner Arbeit). Das ganze Verhalten erinnert an ein Beispiel aus der anorganischen Chemie, das ich zur Erläuterung anführen möchte, obwohl naturgemäß die wirkliche Analogie mit der vorliegenden Reaktion nur eine ziemlich rohe ist: Das wasserlösliche Wismutchlorid gibt mit Wasser unlösliches Wismutoxychlorid. Trotzdem kann man Wismutchlorid in salzsäurehaltigem Wasser klar auflösen, ohne daß Oxychlorid ausfällt, obwohl die zur Oxychloridbildung nötige Menge Wasser zugegen ist. Verdünnt man die Lösung weiter mit Wasser, so fällt Oxychlorid aus und bei Zusatz eines sehr großen Wasserüberschusses wird die Fällung quantitativ, obwohl auch jetzt noch die gleiche Salzsäuremenge zugegen ist wie anfangs, und obwohl diese Salzsäuremenge viel größer ist als, stöchiometrisch betrachtet, nötig wäre, um das ganz ausgefallene Oxychlorid wieder als Chlorid in Lösung zu bringen. Wenn nun Michael schließt, die aus 2,5 g Chinon und der äquivalenten Thiophenolmenge durch Oxydation erhaltenen 3,1 g Dithiophenylchinon könnten nicht vom Thiophenochinon herstammen, weil von letzterem nur 1,96 g ausgefallen waren, so hat das ungefähr dieselbe Berechtigung, als wenn er beim Wismutchlorid aus der bei ungenügendem Wasserzusatz ausfallenden Oxychloridmenge auf die in der Lösung vorhanden gewesene Wismutmenge schließen wollte. Erstens wird bei Einwirkung des Oxydationsmittels auf das komplizierte Ligroin-Thiophenol-Chinongemisch das ausgefallene Thiophenochinon umgewandelt; das vorherige Gleichgewicht wird also gestört und es kann neues Thiophenochinon ausfallen und seinerseits wieder oxydiert werden.

Zweitens kann man bei Annahme von in Lösung befindlichen thiophenolreicheren Additionsverbindungen (s. oben) sehr wohl voraussetzen, daß diese bei Zusatz der wäßrigen Permanganatlösung zunächst stufenweise zerstört werden und hierbei neues Thiophenochinon zur Oxydation hergeben. Man kann also aus dem quantitativen Verlauf der Oxydation durchaus nicht den Schluß ziehen, das resultierende Dithiophenochinon müsse wenigstens zum Teil durch Oxydation eines Gemisches von Thiophenol und Chinon entstehen. Wenn man aber selbst die Möglichkeit der Michaelschen Behauptung für die Oxydation mit wäßrigem Permanganat zugeben will, so ist diese Annahme für die Autoxydation in indifferenten Lösungsmitteln bei Abwesenheit von Hydroxyl, im Dunkeln und unter Luftabschluß, also durch ausschließliche Oxydationswirkung eines Teils des Chinons vollkommen unhaltbar, und doch wird auch unter diesen Bedingungen das ausgefallene Thiophenochinon zu Dithiophenylchinon oxydiert. Dies Experiment erwähnt aber Michael, wie schon gesagt, gar nicht. Auch in denjenigen Fällen, in denen die Möglichkeit vorliegt, daß ein Gemisch von Chinon und Thiophenol der Oxydation anheimfällt, wie z. B. bei der Zersetzung des Thiophenochinons in Alkohol (S. 130 meiner Arbeit) ist es doch höchst unwahrscheinlich, daß ein solches Gemisch durch gelöstes Chinon unter Verkettung der Thiophenylreste mit dem Benzolkern oxydiert wird. Übrigens habe ich schon in meiner Arbeit (S. 105) ausgeführt, weshalb diese Michaelsche Erklärung der Chinonreaktionen[1]) unhaltbar ist. Wenn man annehmen wollte, daß in den zur Oxydation kommenden Ligroinlösungen ein Gemisch von Chinon und freiem Thiophenol durch überschüssiges Chinon oxydiert wird, so müßte, bei der enormen Tendenz des Thiophenols, schon mit den mildesten Oxydationsmitteln Phenyldisulfid zu liefern, auch in dem Chinon-Thiophenol-Ligroingemisch als einziges Produkt, oder doch wenigstens als Nebenprodukt Phenyldisulfid erwartet werden. Diese Annahme Michaels wird also schon unhaltbar durch den in meiner Arbeit (S. 123) geführten Beweis, daß gerade durch einen großen Überschuß des oxydierenden Chinons die vorhandene

[1]) Dies Journ. [2] 68, 508.

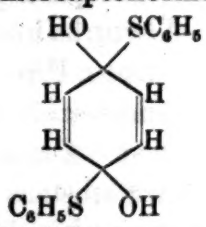
Thiophenolmenge quantitativ in Thiophenochinon übergeführt werden kann, ohne daß Phenyldisulfid auch nur spurenweise nachzuweisen wäre. Bei anderen analogen Chinonreaktionen würde aber, wie ich (S. 104 meiner Arbeit) ausgeführt habe, die Michaelsche Anschauung zu noch unwahrscheinlicheren Annahmen führen, die *„teils mit dem Experiment im Widerspruch stehen, teils einander widerstreiten und teils völlig unhaltbar sind."* Erwähnen möchte ich übrigens hierzu noch, daß die oben von mir gemachte Annahme komplexerer, thiophenolreicherer Additionsverbindungen in dem Chinon-Thiophenol-Ligroingemisch durchaus nicht rein hypothetisch ist, sondern in meiner Arbeit (S. 145—147) eine experimentelle Bestätigung gefunden hat.

Wenn also Michael (*S. 433*) behauptet, *es fehle die experimentelle Grundlage für die von mir befürwortete Struktur des Thiophenochinons*, so weise ich diesen Vorwurf mit aller Entschiedenheit zurück. Viel eher könnte man diesen Vorwurf gegen die Theorien Michaels erheben. Die Bildung eines Dithiophenylchinons in der Kälte und im Dunkeln, in einem indifferenten Lösungsmittel und unter Ausschluß fremder Oxydationsmittel ist nur verständlich, wenn man annimmt, daß das Thiophenochinon das zugehörige Derivat eines tetrahydrierten Chinons oder eines dihydrierten Hydrochinons ist.

Weiter behauptet Michael (*S. 433*), daß auch *die Eigenschaften des Thiophenochinons mit der von mir befürworteten Struktur im Widerspruch stehen.* Wenn Michael dazu sagt, daß *die Additionsprodukte von Mercaptanen an die Äthylensysteme ungesättigter Säuren und Ketone stets stabile Körper seien, d. h. nicht leicht in ihre Komponenten zerfallen*, so ist im allgemeinen gerade das Gegenteil der Fall. Die genannten Additionsprodukte sind meist recht unbeständig und ihre normalen Oxydationsprodukte, die Sulfone, entstehen selbst bei sorgfältigster Eiskühlung meist nur in sehr geringer Menge, wie ich bei meinen vielen Arbeiten auf diesem Gebiet oft zu meinem Leidwesen erfahren habe. Die Zersetzlichkeit des Thiophenochinons steht also durchaus in Einklang mit meiner Formel.

Die Jackson-Oenslagersche Formel habe ich nicht nur

deshalb für das Thiophenochinon für ausgeschlossen gehalten (*Michael, S. 433*), weil kein Keton ohne Kondensationsmittel mit Mercaptanen reagiert, sondern auch deshalb, weil ich in einer ganzen Reihe von Experimentaluntersuchungen[1]) nachgewiesen habe, daß selbst die sonst stets stattfindende Reaktion der Ketone mit Mercaptanen bei Gegenwart von Kondensationsmitteln durch die Nachbarschaft zweier Doppelbindungen immer aufgehoben wird. Dies Argument erwähnt aber Michael gar nicht. In der Tat macht die Struktur des Chinons eine Reaktion der Ketogruppen mit Mercaptanen höchst unwahrscheinlich. Das Hauptargument für meine Formel des Thiophenochinons bleibt aber das oben geschilderte Verhalten bei der Oxydation. Wie Michael aus der Jackson-Oenslagerschen Hemimercaptolformel



die Bildung von Dithiophenylchinon ungezwungen erklären will, ist mir unklar. Michael selbst äußert sich hierzu nicht, obwohl seiner Meinung nach die Jackson-Oenslagersche Formel viel besser mit den Eigenschaften dieser Körper übereinstimmt.

Die von mir (S. 123) beobachtete Tatsache, daß Thiophenol und Chinon ohne Lösungsmittel zusammengebracht unter ziemlich starker Erwärmung Hydrochinon und Phenyldisulfid geben und daß dieselben Produkte entstehen, wenn man Thiophenol und Chinon in Ligroinlösung erhitzt, habe ich folgerichtig als eine höchstwahrscheinlich sekundäre Reaktion erklärt. Michael sagt dazu (*S. 434*): *„Die Unhaltbarkeit der Ansicht geht aber aus der Beobachtung von Wichelhaus hervor, daß das Chinhydron als primäres Reaktionsprodukt entsteht.“* Wenn nun zwei Körper in der Kälte ein völlig anderes Produkt liefern als in der Hitze, so ist es doch wohl höchstwahrscheinlich, daß das in indifferenter Lösung in der Kälte entstandene Produkt das primäre, und das beim Erhitzen

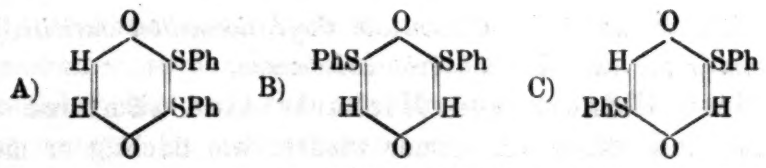
[1]) Ber. **34**, 1395; **35**, 799; **37**, 502.

oder unter Selbsterhitzung entstandene Produkt das sekundäre ist. Leider hat Michael auch hier wieder meine Arbeit nur sehr flüchtig gelesen. Er hat nämlich völlig übersehen, daß ich (S. 120) ausführlich nachweise, daß der in Ligroinlösung in der Kälte ausfallende Körper nicht Chinhydron sein kann, sondern eben Thiophenochinon ist, und daß damit *die Beobachtung von Wichelhaus,*[1]) *daß das Chinhydron als primäres Reaktionsprodukt entsteht,* von mir als irrtümlich bewiesen ist. Weiter sagt Michael (*S. 434*): *in dem erwähnten Versuche* (über das Verhalten der Thiophenol-Chinon-Ligroin-Mischung in der Hitze) *liege keine Stütze für meine Annahme, weil das Thiophenochinon unter den Versuchsbedingungen teilweise wieder in seine Komponenten zerfallen würde.* Da experimentell festgestellt ist (S. 122), daß in der Kälte Thiophenol durch überschüssiges Chinon quantitativ in Thiophenochinon übergeführt wird, ohne daß auch nur Spur Phenyldisulfid entsteht, erledigt sich Michaels Annahme von einer primären Oxydationswirkung des Chinons von selbst. Aus der Phenyldisulfidbildung in der Hitze könnte man doch höchstens schließen, daß das Chinon eben in der Hitze oxydierend wirken kann. Mir erscheint es einleuchtender, daß es sich hier um einen Zerfall des in der Kälte entstandenen Thiophenochinons handelt und daß das Thiophenochinon eben in der Hitze anders zerfällt, als in der Kälte. Im übrigen ist dieser Punkt für die Thiophenochinonfrage belanglos, denn die Annahme, daß bei den Bedingungen der Thiophenochinonbildung, d. h. in der Kälte eine Oxydation von Thiophenol durch Chinon stattfindet, habe ich als falsch bewiesen.

Michael kommt dann (*S. 435*) nochmals auf die Ansicht zurück, daß das Chinon als Oxydationsmittel *auf das Gemisch von Chinon und Thiophenol* wirke. Diese Ansicht habe ich bereits widerlegt. Nun geht Michael auf die Konstitution der von mir dargestellten Dithiophenylchinone näher ein. Ich habe in meiner Arbeit (S. 96) ausgeführt, daß für diese Körper zunächst drei Formeln

---

[1]) Ber. 5, 850.



denkbar sind, daß aber in Wirklichkeit (S. 127) nur zwei Isomere erhalten werden. Von diesen drei Formeln hielt ich A für ausgeschlossen, weil kein Additionsprodukt von Thiophenol und Chinon möglich ist, durch dessen Oxydation eine solche Verbindung entstehen könne. Lagern sich die beiden Moleküle Thiophenol an die beiden Doppelbindungen des Chinons an, so können durch Oxydation die Produkte B und C gleichzeitig entstehen. Findet aber die Addition so statt, daß jede CO-Gruppe mit einer benachbarten Doppelbindung als „konjugiertes" System reagiert, so ist primär nur ein Körper von der Konstitution C zu erwarten. Da nun bei Ausschluß sekundärer Reaktionen, d. h. in indifferenten Lösungsmitteln nur ein Additionsprodukt entsteht, das bei der Oxydation in ihrer einfachsten Form nur ein Oxydationsprodukt liefert, so habe ich die Anlagerung an die konjugierten Systeme als die wahrscheinlichere Annahme bezeichnet und weiter, da beide ebengenannten Hypothesen eher die Bildung eines Körpers C, als die eines Körpers B erwarten lassen, für das einzige primär entstehende Dithiophenylchinon die Formel C und für das nur auf einem Umwege erhältliche Isomere die Formel B angenommen. Michael sagt hierüber (*S. 436*): „*Diese Folgerungen Posners sind sämtlich unhaltbar.*" Zunächst rügt (*S. 435*) er meine Annahme, daß primär nur ein Additionsprodukt und nur ein Oxydationsprodukt entstehe, „*was aus der Entstehung von einem einzigen Dithiophenylchinon bei der nassen Oxydation des Thiophenochinons in Gegenwart von Ligroin hervorgehen soll.*"

Michael sagt weiter (*S. 436*): *Die Entstehung von A ist nicht aus dem angeführten Grunde ausgeschlossen, da bis jetzt kein Beweis vorliegt, daß die Dithiophenylchinone durch Oxydation von aus Thiophenol und Chinon bestehenden Additionsprodukten entstehen. Die Behandlung einer Suspension von Thiophenochinon in Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff mit wäßrigem Permanganat ist, wie oben gezeigt wurde, nicht als eine Oxydation im „indifferenten" Lösungsmitteln anzusehen; vielmehr kommt eine solche Oxydation zustande, wenn man ein Gemisch von Chinon und Thiophenol in Ligroin sich*

selbst überläßt, wobei das Chinon als Oxydationsmittel auftritt, und in diesem Falle entstehen die beiden Isomeren.

Diese Folgerungen Michaels sind sämtlich unhaltbar und zeigen nur immer wieder, wie flüchtig er meine Arbeit gelesen hat. Nicht nur bei der nassen Oxydation, sondern auch bei der Oxydation in Ligroin unter den denkbar einfachsten Bedingungen entsteht nur ein Oxydationsprodukt. Ich habe (S. 129, Fußnote) ausdrücklich und genau folgenden Versuch beschrieben: Schüttelt man eine Chinon-Thiophenol-Ligroin-Mischung durch, teilt in zwei Teile und läßt einen Teil am Licht, den andern im Dunkeln (beide in verschlossenen Stöpselflaschen) stehen, so bildet sich im Dunkeln nur ein Oxydationsprodukt und zwar dasselbe, wie bei der nassen Oxydation, am Licht dagegen ein Gemisch der beiden isomeren Dithiophenylchinone. Was Michael oben sagt, dreht das Resultat meiner Experimente direkt um. Was ich über die Unmöglichkeit der Formel A gefolgert habe, bleibt demnach vollkommen bestehen und außerdem ergibt sich, daß die „nasse" Oxydation genau so verläuft wie die einfachste „indifferente" Oxydation. Man kann hieraus wiederum mit größter Wahrscheinlichkeit folgern, daß auch bei der „nassen" Oxydation wirklich Thiophenochinon oxydiert wird, und nicht, wie Michael behauptet, ein Chinon-Thiophenol-Gemisch. Allerdings ist diese Michaelsche Behauptung, wie ich gezeigt habe, zur Sache ganz unwesentlich.

Die weiteren Ausführungen Michaels erledigen sich hiernach ganz von selbst. *Anstatt also die obigen, die Partialvalenzhypothese vermeintlich bestätigenden Schlußfolgerungen zu ziehen, sollte Posner eher schließen, daß bei der Oxydation in Gegenwart von Wasser wahrscheinlich eines der Isomeren zerstört wird, und daß solche Versuchsresultate weder zur Feststellung der Konstitutionen der geschwefelten Chinonderivate, noch als Grundlage weitgehender theoretischer Deduktionen angewandt werden sollten. Wollte man jedoch das Posnersche Argument konsequent auf seine Versuchsresultate anwenden, so würde man zu Schlüssen gelangen, die den seinen gerade entgegengesetzt sind, d. h. daß das bei der nassen Oxydation gebildete Dithiophenylchinon die Struktur B besitzen sollte, und daß die Addition nicht an die „konjugierten", sondern an die Kohlenstoffdoppelbindungen des Chinons stattfinde.* Oder

sollte Michael etwa auch folgern, daß die Dunkelheit wahrscheinlich eines der Isomeren zerstört, die bei der Belichtung entstehen? Mir erscheint es wahrscheinlich, daß die Oxydation ohne fremdes Oxydationsmittel, in Ligroin, in der Kälte und im Dunkeln die einfachste Form der Oxydation darstellt, aus der man wohl Rückschlüsse auf die Konstitution der entstehenden Produkte machen kann, und daß das Hinzukommen der Belichtung das Auftreten sekundärer Reaktionen bedingen kann. Daß das zweite Isomere aus sekundären Reaktionen herrührt, wird noch wahrscheinlicher dadurch, daß es auch bei der Zersetzung des Thiophenochinons in Alkohol regelmäßig auftritt, d. h. wenn die gesamte Oxydation in einem hydroxylhaltigen, also die Dissociation befördernden Lösungsmittel verläuft. Bei der sogenannten „nassen" Oxydation befindet sich dagegen das Thiophenochinon in einem indifferenten Stadium und ist vor der Wirkung des Wassers ziemlich geschützt.

Auf die Einwände, die Michael gegen die Übertragung meiner Thiophenochinonformel auf die Konstitution der Phenochinone und Chinhydrone macht, will ich aus den eingangs erwähnten Gründen hier nicht eingehen. Übrigens habe ich in meiner Arbeit lediglich behauptet (S. 91), daß die von mir[1]) vorgeschlagene Formulierung der Phenochinone und Chinhydrone alle Anforderungen ebensogut erfüllt, wie die Jackson-Oenslagersche Formel und habe noch ausdrücklich erwähnt, daß ich die Richtigkeit meiner Anschauungen nur für das Thiophenochinon bewiesen habe und daß ihre Übertragbarkeit auf die Phenochinone und Chinhydron nur wahrscheinlich ist. Ich glaube jedenfalls in den vorstehenden Zeilen genugsam bewiesen zu haben, daß alle Einwände, die Michael gegen die experimentelle Begründung meiner Thiophenochinonformel erhebt, haltlos und unberechtigt sind.

Da Michael selbst kein experimentelles Material in

[1]) Die von Michael erwähnte Arbeit Valeurs (Ann. Chim. phys. [7] 21, 560) kannte ich nicht, ich hätte sonst selbstverständlich erwähnt, daß dieselbe eine willkommene Bestätigung meiner Anschauungen bietet, da dieser Forscher auf ganz anderem Wege zu dem gleichen Resultat gelangt ist, wie ich.

seiner Arbeit bringt, ist damit seine Veröffentlichung vorläufig für mich erledigt. Ich selbst habe meine Arbeit als einen Versuch zur einheitlichen Erklärung der Additionsvorgänge beim Chinon bezeichnet und stets nur als Versuch angesehen, der durch neue experimentelle Ergebnisse vielleicht als unrichtig erwiesen werden wird. Die Spekulationen Michaels scheinen mir nicht geeignet, Licht in dies Gebiet hineinzubringen, namentlich wenn er gegen die bisherigen Resultate anderer Autoren nicht stichhaltigere Einwendungen zu machen hat, als gegen meine Thiophenochinonversuche.

Übrigens hatte ich beim Durchlesen der Michaelschen Arbeit erwartet, daß ihr Verfasser, nachdem er meine Formel als *ganz unhaltbar* verworfen und die Jackson-Oenslagersche Formel als *zwar besser, aber doch keineswegs befriedigend* abgetan hat, nun eine neue, ganz vorzügliche Formel für das Thiophenochinon und die ähnlichen Verbindungen aufstellen würde. Er kommt aber zu dem Schluß, *daß die Auffassung solcher Verbindungen als aus den Komponenten bestehende lockere Additionsprodukte, deren Struktur nicht numerisch durch Änderungen der Valenzen zum Ausdruck kommen kann, die einzige ist, die mit den Eigenschaften dieser Klasse von Verbindungen übereinstimmt.* Wie Michael mit einer so nichtssagenden Formulierung z. B. die Oxydation des Thiophenochinons zu Dithiophenylchinon erklären und *zum Verständnis des so eigenartigen chemischen Verhaltens des Chinon führen* will, ist mir nicht klar geworden.

Greifswald, 15. Juni 1909.

Über die Reduktion von Eisenchlorid im Quecksilberlicht;

von

Alfred Benrath.

Vor einigen Jahren[1]) habe ich gezeigt, welche Substanzen bei der Reduktion von Ferrichlorid in alkoholischer Lösung unter der Einwirkung des Sonnenlichtes gebildet werden. Es ergab sich, daß Ferrichlorid zu Ferrochlorid und Chlorwasserstoff reduziert, Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird. Die freiwerdende Salzsäure wirkt sekundär teils auf den Alkohol ein unter Bildung von Alkylchlorid und Wasser, teils lagert sie sich an den Aldehyd an, unter Bildung des salzsauren Aldehyds, z. B. $CH_2Cl(OH)$. Während die Reduktion des Eisenchlorids als reine Lichtwirkung aufzufassen ist, verlaufen die anderen Reaktionen spontan.

Baur[2]) hält auf Grund von Potentialmessungen die Oxydation von Papier und ähnlichen organischen Stoffen für eine von selbst vor sich gehende Reaktion, die durch das Licht katalytisch beschleunigt wird. Da nun wahrscheinlich die Oxydation von Alkohol der des Papiers analog verläuft, so muß eine Untersuchung jener Reaktion diese Frage klären. Wenn nämlich das Licht als Katalysator wirkt, ohne eine Änderung des Energiegehalts hervorzubringen, so muß sich die Geschwindigkeit der Reaktion, dem Massenwirkungsgesetz gemäß, proportional der Konzentration des Systems ändern; wenn es sich aber um eine endoenergetische Reaktion handelt, bei der sich Licht in chemische Energie umwandelt, so ist die Geschwindigkeit der Umwandlung, dem photochemischen Grundgesetz entsprechend, nur abhängig von der zugeführten Lichtenergie, während die Konzentration der Lösung ohne Einfluß ist.

Da das Sonnenlicht zu quantitativen Bestimmungen von Lichtwirkungen nicht geeignet ist, so wurde zu vorliegender

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 220 (1905).

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 63, 686 (1908).

Untersuchung eine von Heraeus gelieferte Quecksilberbogenlampe für 110 Volt verwandt. Die Lösungen wurden in Quarzröhrchen dem Lichte ausgesetzt. Man kann auch in Glasröhrchen arbeiten, nur dauert dann die Belichtung länger, da Glas die ultravioletten Strahlen stark absorbiert.

Zwei Röhrchen, deren innerer Durchmesser 13 mm betrug, das eine aus Quarz, das andere aus Glas bestehend, wurden mit einer Lösung von Eisenchlorid in Äthylalkohol gefüllt und in derselben Entfernung von der Lampe belichtet. Die Lösung im Quarzrohr war nach 33', die im Glasrohr nach 65' entfärbt. Die Reduktion im Quarzrohr verlief also nahezu doppelt so schnell, wie die im Glasrohr. Dieses Verhältnis wird sich natürlich mit der Dicke der Glaswand ändern.

Von den Strahlen des Quecksilberlichtes scheinen diejenigen, welche die gelbe γ-Linie (579,0) und die gelbgrüne (546,1) erzeugen, ohne Einfluß zu sein, da sie auch von ziemlich konzentrierten Eisenchloridlösungen durchgelassen werden. Die farblosen Lösungsmittel wie Wasser, Alkohole, Benzol, Chloroform usw. absorbieren die violetten (404,7 und 407,8) und die blaugrüne Linie (491,6), während Lösungen von Eisenchlorid auch die indigoblaue Linie (435,8) auslöschen. Ob sich diese Strahlen an der chemischen Reaktion beteiligen oder nur die Lösungen erwärmen, läßt sich auf diese Weise nicht entscheiden. Die Temperatur stieg bei der gewählten Versuchsanordnung nicht über 45°. Das Gleichgewicht zwischen Erwärmung und Abkühlung durch die Außenluft war meistens nach 20 Minuten erreicht.

Zur Ermittelung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde zunächst die Zeit bestimmt, die verstrich, bis unter sonst gleichbleibenden Bedingungen Lösungen wechselnder Konzentration entfärbt wurden.

Aus einer Lösung von 3 g $FeCl_3$ in 50 ccm Methylalkohol wurden durch Verdünnung Lösungen hergestellt, die 3 g in 100, 200, 400 usw. bis 3200 ccm Alkohol enthielten. Dann wurde die Zeit bestimmt, während welcher diese Lösungen in Quarzgläschen von 1,3 cm Durchmesser, 12 cm von der Lampe entfernt entfärbt wurden. In folgender Tabelle bedeutet c die Konzentration der Lösungen, wobei die der verdünntesten gleich 1 gesetzt ist, t die Zeit in Minuten, die bis zu ihrer Entfärbung, t/c die Zeit, die bis zur Entfärbung der Konzentrationseinheit verstrich.

Tabelle I.

c	t	t/c
1	19	19
2	32	16
4	60	15
8	130	16
16	275	17
32	560	17
64	1220	19

3 g $FeCl_3$ wurden in 100, 200, 400 usw. bis 3200 ccm Äthylalkohol aufgelöst und belichtet. Die Buchstaben bedeuten in folgender Tabelle dasselbe wie in Tabelle I.

Tabelle II.

c	t	t/c
1	21	21
2	39	19,5
4	75	19,8
8	155	19,4
16	305	19,1
32	635	19,9

Man erkennt aus diesen Tabellen deutlich, daß die zur Reduktion einer bestimmten Menge Eisenchlorid erforderliche Lichtenergie nahezu konstant und unabhängig von der Konzentration der Lösung ist. Bei geringen und hohen Konzentrationen ist sie größer als bei mittleren; im ersteren Fall wahrscheinlich deshalb, weil die „photochemische Induktion", die vielleicht in der Umwandlung wirksamer Strahlen in Wärme ihren Grund hat, stark hervortritt; im zweiten Fall deshalb, weil die Nebenreaktionen bei größerer Konzentration der Lösung und längerer Dauer des Versuches größeren Einfluß gewinnen. Aber abgesehen von diesen kleinen Abweichungen kann man deutlich erkennen, daß das Licht nicht als Katalysator, sondern als für die Reaktion unentbehrliche Energiemenge angesehen werden muß. Die Analogie mit den elektrolytischen Reaktionen ist unverkennbar.[1])

Da die Menge des reduzierten Eisenchlorids nur von der Menge aufgenommener Lichtenergie abhängt, so muß eine Lösung bestimmter Konzentration um so eher entfärbt werden, je enger die Röhre ist, in der sie sich befindet.

Tatsächlich wurde eine Lösung von 1 g $FeCl_3$ in 250 ccm Methylalkohol in einem Kapillarfaden in wenigen Minuten, in einem Quarzrohr von 1,3 cm Durchmesser in 80′, in einem solchen von 2,1 cm Durchmesser in 147′ entfärbt. Nennt man d_1 und d_2 die Durchmesser der Röhrchen, t_1 und t_2 die Zeiträume, die bis zur Entfärbung der Lösungen verstrichen sind, so müßte

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{t_1}{t_2}$$

sein. Gefunden wurde

$$\frac{d_1}{d_2} = 0{,}62, \quad \frac{t_1}{t_2} = 0{,}55.$$

Die Differenz rührt daher, daß nicht in parallelepipedischen Gefäßen von gleicher Wandstärke gearbeitet wurde. Da nämlich der verwendete Lichtbogen 6,5 cm lang war, und die Belichtung in zylindrischen Röhrchen vorgenommen wurde, so war

[1]) Vergl. Nernst Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 731.

der Teil des Zylindermantels, der vom Lichte getroffen wurde, bei dem engen Rohr relativ größer als bei dem weiten. Bringt man diese Korrektur für den Fall an, daß die Gläschen 10 cm von der Lichtquelle entfernt sind, so fällt d_1/d_2 auf 0,60. Da ferner die Quarzwand des weiteren Rohres dicker war als die des engeren, so wird erstere verhältnismäßig mehr wirksame Strahlen absorbieren als letztere. Da hierüber keine genauen Beobachtungen vorliegen, so mußte auf eine Korrektion verzichtet werden.

Daß Quarz tatsächlich in geringen Mengen wirksame Strahlen absorbiert, ersieht man daraus, daß eine alkoholische Lösung von Eisenchlorid in einem engen Quarzrohr in 85 Minuten entfärbt wurde, während sie in einem anderen, das von einem weiteren Quarzrohr umgeben war, zur Entfärbung 93 Minuten lang belichtet werden mußte.

Da der Energiegehalt gleich konzentrierter Lösungen in verschiedenen Alkoholen nicht derselbe ist, so kann man voraussehen, daß sie nicht in derselben Zeit entfärbt werden. So brauchten die Lösungen von 1 g $FeCl_3$ in 250 ccm Äthyl- und Isobutylalkohol zur Entfärbung 124 Minuten, eine methylalkoholische Lösung derselben Konzentration nur 104 Minuten. Mehrere Kontrollversuche lieferten dasselbe Resultat.

Während bei den oben angeführten Versuchen die Zeit bestimmt wurde, die zur völligen Umwandlung von Lösungen wechselnder Konzentration bei konstant bleibender Bestrahlung nötig war, so erschien es wünschenswert, eine Methode ausfindig zu machen, die gestattete, die Konzentrationsänderung einer Lösung nach beliebiger Bestrahlungszeit zu messen. Wie ich an anderer Stelle[1]) gezeigt habe, ändert sich das spezifische Gewicht eines Reaktionsgemisches proportional der Konzentrationsänderung der reagierenden Stoffe, und nimmt die Dichte des Systems zu, wenn die Anzahl der aufgelösten Moleküle vermehrt wird, und umgekehrt.

Verläuft also die Reduktion des Eisenchlorids im Sinne der Gleichung

$$Fe_2Cl_6 + CH_3OH = 2HCl + 2FeCl_2 + HCHO,$$

so muß die Dichte des Systems in gleich großen Zeitintervallen um gleich große Beträge zunehmen. Der Einfluß der spontan verlaufenden Bildung des Alkylchlorids wird, da diese Reaktion dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, um so stärker hervortreten, je weiter die Reaktion fortgeschritten ist, je mehr Salzsäure sich also gebildet hat.

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Schlüsse wurden 3 g $FeCl_3$ in 100 ccm Äthylalkohol aufgelöst, und gleiche Mengen der Lösung in Reagenzzylinder, die aus demselben Glasrohr

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1909.

verfertigt waren, eingeschmolzen und belichtet. In folgender Tabelle bedeutet t die Zeit der Belichtung in Minuten, d die Dichte des Systems nach der Zeit t, Δ die Dichtezunahme und Δ/t die Dichtezunahme pro Minute.

t	d	Δ	$\frac{\Delta}{t} \cdot 10^7$
0	0,82725	—	—
150	0,82851	0,00126	84
184	0,82986	0,00161	84
345	0,83026	0,00301	87
495	0,83142	0,00417	85
		Mittel	85

4 g $FeCl_3$ wurden in 100 ccm Methylalkohol aufgelöst und in derselben Weise belichtet.

t	d	Δ	$\frac{\Delta}{t} \cdot 10^7$
0	0,91169	—	—
30	0,91191	0,00022	73
60	0,91213	0,00044	73
90	0,91237	0,00068	75
120	0,91261	0,00092	77
150	0,91291	0,00123	80
300	0,91324	0,00155	83
		Mittel	77

Die Bildung des Chlorids macht sich im zweiten Fall deutlich bemerkbar. Wahrscheinlich wirkt das Ferrochlorid bei dieser Reaktion als Katalysator.

Zusammenfassung.

Die Reduktion von Ferrichlorid durch Alkohol ist ein endoenergetischer Prozeß. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Konzentration der reagierenden Stoffe und nur abhängig von der verfügbaren Lichtenergie. Das Licht wirkt also nicht katalytisch, sondern wandelt sich gleichsam in stöchiometrischen Mengen in chemische Energie um.

Königsberg i. Pr., Chem. Laboratorium der Universität.

Über in der Seitenkette halogensubstituierte Methylanthrachinone;

von

Max H. Isler.

In Band 79 dieses Journals S. 555 ff. bespricht Otto Fischer die Bildung von β-Methylanthracen aus Ditolylmethan bzw. Ditolyläthan und ferner u. a. die Darstellung von β-Methylanthrachinon und Bibrommethylanthrachinon daraus. Da in dieser Publikation die bezüglichen vorausgegangenen Arbeiten von anderer Seite nicht erwähnt werden, so gestatte

ich mir, die Angaben von O. Fischer dahin zu ergänzen, daß die Darstellung von in der Seitenkette substituierten Halogenmethylanthrachinonen, und zwar von

ω-Monochlor-2-methylanthrachinon, ω-Dichlor-2-methylanthrachinon, ω-Monobrom-2-methylanthrachinon, ω-Dibrom-2-methylanthrachinon, ω-Tribrom-2-methylanthrachinon, 4-Brom-1-hydroxy-ω-monobrom-2-methylanthrachinon, 4-Brom-1-hydroxy-ω-dibrom-2-methylanthrachinon, 1-Chlor-ω-monobrom-2-methylanthrachinon, 1-Chlor-ω-dibrom-2-methylanthrachinon zum erstenmal in meinem amerikanischen Patent 893507 „Omega-halogen-methylanthraquinone compound", eingereicht am 16. Februar 1906, pat. 14. Juli 1908, desgleichen in dem englischen Patent 16632 der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik vom 16. August 1905, accepted 15. März 1906 bereits beschrieben worden ist.

Daß die so erhaltenen Halogenderivate wirkliche ω-Halogenverbindungen sind, wurde speziell für das ω-Dihalogenmethylanthrachinon, für das 1-Chlor-ω-dibrom-2-methylanthrachinon, sowie für das 4-Brom-1-hydroxy-ω-dibrommethylanthrachinon einwandsfrei nachgewiesen durch deren Überführung in die entsprechenden, vorher noch nicht bekannten Anthrachinonaldehyde, und für das ω-Dibrommethylanthrachinon noch weiter durch die Uberführung in die 2-Anthrachinoncarbonsäure — vgl. amerikanisches Patent 828741 vom 16. Februar 1906, pat. am 14. August 1906; D. R. P. 174984 vom 18. April 1905, ausgegeben am 7. September 1906; englisches Patent 16632 vom 16. August 1905.

Wenn O. Fischer seinerzeit aus seinem, aus Ditolyläthan dargestellten Methylanthrachinon ein „gut kristallisiertes Bromprodukt" gewann, das beim Erhitzen mit Kali auf 180°—200° einen dem Alizarin ähnlichen Farbstoff lieferte, einen Farbstoff, identisch mit dem Methylalizarin vom Schmelzp. 250°—252° (das Fischer durch Kalischmelze von 2-Methylanthrachinonsulfonsäure erhalten hatte), so konnte man aus dieser Publikation kaum etwas anderes schließen, als daß er nicht ein omega-, sondern ein kernsubstituiertes Methylanthrachinon oder Anthrachinon in Händen gehabt hatte. Nachdem ferner O. Fischer damals über die von ihm angewandte Brommenge keine Angaben gemacht hat, je nach der verwendeten Menge aber verschiedene Produkte entstehen, so kann auch das von mir aufgefundene Verfahren zur Darstellung von Dibrommethylanthrachinon vom Schmelzp. 219°—220° nicht als bereits durch die Arbeiten von O. Fischer vorveröffentlicht gelten.

Ludwigshafen a. Rh., den 8. Juli 1909, Laboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

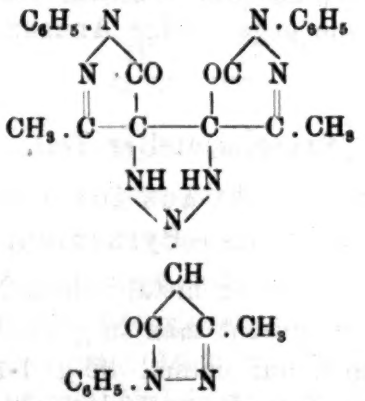
Über die Kondensation von Diazobenzolimiden mit Pyrazolonen;

von

A. Heiduschka und **O. Rothacker.**

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Königl. Universität München.)

Vor einiger Zeit haben R. von Walther und O. Rothacker mitgeteilt[1]), daß bei der Einwirkung von Diazobenzolimid auf Phenylmethylpyrazolon in absolut alkoholischer Lösung unter der Mitwirkung überschüssigen Natriumäthylats in der Wärme ein roter, bei 184° schmelzender Stoff entsteht. Weitere Untersuchungen[2]) über diese Reaktion sind nun von uns vorgenommen worden, und in folgendem teilen wir die Ergebnisse dieser Untersuchungen mit. Der ganze Verlauf der Reaktion und das Verhalten des dabei entstehenden roten Stoffes läßt mit Wahrscheinlichkeit die Annahme zu, daß eine Wanderung der Triazogruppe vom Benzol an einen Pyrazolonkern stattfindet und daß zwei weitere Moleküle Pyrazolon unter Bildung eines Triazolringes hinzutreten. Vielleicht kommt dem Stoff folgende Konstitutionsformel zu:



[1]) Dies. Journ. [2] 74, 207.

[2]) Herr Prof. Dr. R. v. Walther hatte die Liebenswürdigkeit, uns die Untersuchungen dieser Reaktion zu überlassen.

Diese Annahme findet durch folgende Punkte eine Bestätigung:

Die Analyse der vorliegenden Substanz ergibt eine Zusammensetzung von 64,14% C, 4,70% H und 22,55% N. Die theoretische Berechnung für obige Formel ist 64,17% C, 4,81% H und 22,46% N.

Ihr Molekulargewicht, berechnet aus den Salzen, liegt zwischen 556 und 575; das Molekulargewicht, nach obiger Formel berechnet, ist 561.

Im Molekül dieses Stoffes befinden sich zwei durch Metall und Alkyl ersetzbare Wasserstoffatome, die als Imidwasserstoffe angenommen werden dürften, denn bei geeigneter Oxydation entsteht ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Produkt, das keine Salze mehr liefert.

Das Oxydationsprodukt liefert beim Kochen mit Alkalien Pyrazolblau und Bisphenylmethylpyrazolon unter Stickstoffentwicklung im Verhältnis 2:1.

Bei der Reduktion entsteht ausschließlich das 4-Aminopyrazolon, und zwar entstehen aus 1 Mol. der Verbindung 3 Mol. Amin.

Chlor führt die Verbindung unter Stickstoffentwicklung in Dichlorpyrazolon und Stickstoff über; es entstehen dabei Mengen, die genau einem Stickstoff auf ein Dichlorpyrazolon entsprechen.

Alle diese Resultate und Reaktionen stehen mit obiger Formel nicht in Widerspruch, es wurde auch sonst keine Reaktion beobachtet, die gegen obige Annahme spricht.

Experimenteller Teil.

Kondensationsprodukt aus Diazobenzolimid und 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon, $C_{30}H_{27}N_9O_3$.

Mit einer Lösung von 5 g metallischem Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol vermischt man 25 g frisch bereitetes Diazobenzolimid[1]) und gibt auf einmal 35 g 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon zu. Auf dem Dampfbad wird das Gemenge am Rückflußkühler so lange erwärmt, bis aus der Flüssigkeit

[1]) Darstellungsmethode vgl. Ber. 35, 1032 Anm.

größere Gasblasen aufsteigen und die Färbung blutrot geworden ist. Die Lösung wird in 1 Liter Wasser gegossen, so viel Natronlauge zugegeben, bis die Farbe orangegelb geworden ist und dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Es scheiden sich intensiv rote Flocken ab, die sich nach längerem Stehen mit gleichzeitig gebildetem Harz zu Klumpen zusammenballen. Letztere werden abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen und getrocknet. Es resultiert ein ziegelrotes Pulver, das aus Eisessig umkristallisiert wird. Die Ausbeute entspricht der angewandten Menge Diazobenzolimid.

Der erhaltene Stoff bildet rote, glänzende Kristalle, die unter dem Mikroskop betrachtet, im auffallenden Lichte blauen Reflex zeigen. Sie schmelzen bei 184°, sind in Wasser unlöslich, fast unlöslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzol, etwas löslicher in heißem Eisessig. In Alkalien und in konzentrierten Mineralsäuren löst sich der Stoff mit orangegelber Farbe.

0,1324 g Substanz gaben 0,3116 g CO_2 und 0,0555 g H_2O.
0,1525 g Substanz gaben 0,3588 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.
0,1078 g Substanz gaben 0,2533 g CO_2 und 0,0460 g H_2O.
0,1644 g Substanz gaben 0,3865 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.
0,1412 g Substanz gaben 27,3 ccm Stickstoff; b 756, t 18°.
0,1120 g Substanz gaben 21,6 ccm Stickstoff; b 758, t 19°.
0,2017 g Substanz gaben 39,1 ccm Stickstoff; b 757, t 18°.
0,1676 g Substanz gaben 32,9 ccm Stickstoff: b 748, t 20°.

Aus den Analysen berechnet sich die prozentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
C =	64,19	64,17	64,08	64,12 %
H =	4,66	4,70	4,74	4,72 „
N =	22,56	22,56	22,57	22,51 „.

Die schematische Formel wäre demnach $(C_{10}H_9N_3O)_x$.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode läßt sich nicht durchführen, da der Stoff in sämtlichen bekannten Lösungsmitteln bei niederer Temperatur zu schwer löslich ist. Auch mit Hilfe der Siedepunkterhöhungsmethode ist die Molekulargewichtsbestimmung nicht durchführbar. Das Molekulargewicht wurde deshalb aus den Metallsalzen bestimmt, die zu diesem Zwecke in größerer Anzahl hergestellt wurden.

Dinatriumsalz, $C_{30}H_{25}N_9O_3Na_2$.

Erwärmt man einen Teil der Verbindung $C_{30}H_{27}N_9O_3$ mit 10 Teilen 15%iger wäßriger Natronlauge zum Sieden, so tritt eine dunkelorangefarbene Lösung ein, die durch Asbest filtriert wird. Beim Erkalten scheiden sich aus dem Filtrate orangegelbe, kleine Kristalle aus, die mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen und rasch auf Tontellern abgepreßt werden. Beim Trocknen geht die Farbe des Salzes in ein dunkleres Orange über. Nach zwölfstündigem Stehen im evakuierten Exsikkator ist das Salz völlig trocken.

Es stellt so kleine, orangefarbene Kristalle dar, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Alkalien erst beim Kochen löslich sind. Die verdünnte, wäßrige Lösung färbt sich an der Luft nach kurzer Zeit blutrot.

0,3346 g Substanz gaben 0,0775 g Na_2SO_4.
0,1928 g Substanz gaben 0,0446 g Na_2SO_4.

Gehalt an Na:	I.	II.
	7,51	7,50%.

Berechnet für $C_{30}H_{25}N_9O_3Na_2$: 7,60%.

Das Molekulargewicht berechnet sich aus dem Gehalt an Natrium für das Natriumsalz zu 612,2–615,5, für die freie Verbindung zu 568,1–571,4.

Mononatriumsalz, $C_{30}H_{26}N_9O_3Na$.

10 Teile Dinatriumsalz werden in 90 Teilen Wasser kalt gelöst und in die Lösung Kohlensäureanhydrid eingeleitet. Die Lösung färbt sich anfangs blutrot; nach kurzer Zeit fallen tiefdunkelrote Nädelchen aus, die abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen werden.

Dieses Salz ist in der Kälte in Wasser und Alkohol schwer, in der Wärme etwas leichter löslich. Die Lösungen besitzen dunkelrote Farbe, die auf Zusatz von Alkali in Orange umschlägt. Aus den Lösungen scheiden Mineralsäuren den Stoff $C_{30}H_{27}N_9O_3$ unverändert aus. Dieses Natriumsalz, mit einem Atom Natrium im Molekül, ist etwas beständiger, wie das Dinatriumsalz, doch tritt auch hier nach kurzer Zeit, selbst beim Aufbewahren im Exsikkator, unter Dunkelfärbung tiefgreifende Zersetzung ein.

0,4145 g Substanz gaben 0,0495 g Na_2SO_4.
0,5000 g Substanz gaben 0,0596 g Na_2SO_4

Gehalt an Na:	I.	II.
	3,87	3,86 %

Berechnet für $C_{30}H_{26}N_9O_3Na$: 3,95 %.

Aus dem Gehalt an Natrium berechnet sich das Molekulargewicht für das Mononatriumsalz zu 595,6—597,1, für die freie Verbindung zu 573,5—575,0.

0,1298 g Substanz gaben 23,8 ccm Stickstoff; b 754, t 16°.
0,1416 g Substanz gaben 26,1 ccm Stickstoff; b 752, t 17°.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{30}H_{26}N_9O_3Na$:	I.	II.
N = 21,61	21,49	21,47 %.

Auf analoge Weise wurden die entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalze hergestellt.

Dikaliumsalz, $C_{30}H_{25}N_9O_3K_2$.

Nach dem Trocknen stellt das Salz Kristalle von hellerer Farbennuance, wie das entsprechende Natriumsalz dar, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. In seinem sonstigen Verhalten gleicht es völlig dem Dinatriumsalz.

0,5420 g Substanz gaben 0,1466 g K_2SO_4.
0,3742 g Substanz gaben 0,1008 g K_2SO_4.

Gehalt an K:	I.	II.
	12,15	12,10 %.

Berechnet für $C_{30}H_{25}N_9O_3K_2$: 12,24 %.

Aus dem Kaliumgehalt berechnet sich das Molekulargewicht des Dikaliumsalzes zu 642,8—647,1, das der freien Verbindung zu 566,5—570,8.

Monokaliumsalz, $C_{30}H_{26}N_9O_3K$.

Das Salz stellt dunkelrote Nadeln dar, die in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, leichter in der Wärme löslich sind. Nach wenigen Tagen zersetzt sich das Salz unter Braunfärbung.

0,3258 g Substanz gaben 0,0470 g K_2SO_4.
0,1926 g Substanz gaben 0,0276 g K_2SO_4.

Der Gehalt an K beträgt bei	I.	II.
	6,48	6,44 %.

Berechnet für $C_{30}H_{26}N_9O_3K$: 6,51 %.

Die Berechnung des Molekulargewichts ergibt für das Kaliumsalz 604,2—607,9, für die freie Verbindung 566,1—569,8.

Diammoniumsalz, $C_{30}H_{25}N_9O_3(NH_4)_2$.

Orangefarbene Kristalle, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen. Die Lösung nimmt bei starker Verdünnung und beim Stehen an der Luft tiefrote Farbe an, welche an Intensität die der anderen Salze bei weitem übertrifft. Das Salz ist hygroskopisch und sehr wenig beständig.

0,1426 g Substanz gaben 31,1 ccm Stickstoff; b 762, t 16°.
0,1724 g Substanz gaben 37,7 ccm Stickstoff; b 764, t 16°.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{30}H_{25}N_9O_3(NH_4)_2$:	I.	II.
N = 25,88	25,83	25,97 %.

Monoamoniumsalz, $C_{30}H_{26}N_9O_3(NH_4)$.

Das Salz bildet dunkelrote Nädelchen, die in warmem Wasser und Alkohol ziemlich löslich sind. Beim Kochen der wäßrigen Lösung tritt unter isonitrilartigem Geruche Zersetzung ein.

0,1152 g Substanz gaben 23,8 ccm Stickstoff; b 758, t 16°.
0,1436 g Substanz gaben 29,5 ccm Stickstoff; b 760, t 16°.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{30}H_{26}N_9O_3(NH_4)$:	I.	II.
N = 24,22	24,34	24,27 %.

Calciumsalz, $C_{30}H_{25}N_9O_3Ca$.

1 Teil der Verbindung $C_{30}H_{27}N_9O_3$ wird mit 100 Teilen Kalkwasser zum Kochen erhitzt und die Lösung in ein durch Eis abgekühltes Becherglas filtriert. Das Calciumsalz scheidet sich sofort ab. Die hellgelben Kristalle werden rasch abgesaugt, mit wenig ausgekochtem, zuvor wieder abgekühltem Wasser nachgewaschen und auf einem Tonteller im Exsikkator getrocknet.

Es resultieren gelbe Kristalle, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

0,2252 g Substanz gaben 0,0508 g $CaSO_4$.
0,3192 g Substanz gaben 0,0724 g $CaSO_4$.

Der Gehalt an Ca ist bei	I.	II.
	6,65	6,68%.

Berechnet für $C_{30}H_{25}N_9O_3Ca$: 6,68 %.

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht für das Calciumsalz zu 600,7–608,5; für die freie Verbindung zu 560,6—563,4.

In gleicher Weise wurde das Baryumsalz hergestellt

Baryumsalz, $C_{30}H_{25}N_9O_3Ba$.

Das Salz bildet derbe, orangerote Kristalle, die im Lichte prachtvollen Reflex zeigen. Sie sind in Wasser leicht löslich; beim Einleiten von Kohlensäureanhydrid in die Lösung scheidet sich Baryumkarbonat und ein dunkelrotes, dem Monokalium- und Mononatriumsalz analoges Salz ab.

0,4202 g Substanz gaben 0,1418 g $BaSO_4$.
0,1508 g Substanz gaben 0,0508 g $BaSO_4$.

Der Gehalt an Ba ist bei	I.	II.
	19,86	19,83%

Berechnet für $C_{30}H_{25}N_9O_3Ba$: 19,74%.

Demnach ist das Molekulargewicht des Baryumsalzes 692—693, das der freien Verbindung 556,5—557,5.

Monomethylderivat, $CH_3.C_{30}H_{26}N_9O_3$.

Man erwärmt 10 Teile des Mononatriumsalzes der Verbindung $C_{30}H_{27}N_9O_3$ mit 30 Teilen Methylalkohol und 5 Teilen Jodmethyl eine halbe Stunde lang auf dem Dampfbade am Rückflußkühler, bringt dann das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt mit wenig Alkohol auf und gießt in $^1/_4$ Liter Wasser. Es scheiden sich rote Flocken aus, die abgesaugt, ausgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert werden. Dieses Derivat wird auch erhalten, wenn man 10 Teile des Dinatriumsalzes der Verbindung $C_{30}H_{27}N_9O_3$ in 50 Teilen Wasser löst und unter Kühlung 5 Teile Dimethylsulfat zugibt. Das überschüssige Dimethylsulfat wird durch Kochen zerstört, das Gemenge mit 200 ccm Wasser verdünnt und die roten Flocken zum Zwecke der Reinigung wie oben behandelt.

Das Präparat stellt in beiden Fällen rote, glänzende Schuppen dar, die bei 207° schmelzen. Sie sind im reinen Zustand in Alkohol schwer löslich, unlöslich in Äther. Heißer Eisessig und Alkalien lösen den Stoff leicht.

0,1475 g Substanz gaben 28,2 ccm Stickstoff; b 756, t 22°.
0,1720 g Substanz gaben 0,4084 g CO_2 und 0,079 g H_2O.

Berechnet für $C_{31}H_{29}N_9O_3$:	Gefunden:
C = 64,70	64,76 %
H = 5,04	5,10 „
N = 21,91	22,01 „.

Dimethylderivat, $(CH_3)_2.C_{30}H_{25}N_9O_3$.

Das Dimethylderivat wird erhalten, wenn 10 Teile des Dinatriumsalzes mit 30 Teilen Methylalkohol und 5 Teilen Jodmethyl im geschlossenen Rohr eine Stunde lang auf 100° erhitzt werden.

Das Derivat stellt aus Alkohol umkristallisiert, derbe, gelbe Kristalle dar, die bei 273° unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich leicht in heißem Alkohol, in Eisessig und Benzol, sind jedoch in Alkalien unlöslich.

0,1250 g Substanz gaben 23,4 ccm Stickstoff; b 755, t 23°.
0,1278 g Substanz gaben 0,3055 g CO_2 und 0,0612 g H_2O.
0,1534 g Substanz gaben 0,3664 g CO_2 und 0,0730 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{31}N_9O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 65,20	65,19	65,14 %
H = 5,26	5,32	5,29 „
N = 21,39	21,45	— „.

Diacetylderivat, $(CH_3CO)_2.C_{30}H_{25}N_9O_3$.

Das Diacetylderivat kann auf folgende Weise leicht und quantitativ gewonnen werden. 10 Teile der Verbindung $C_{30}H_{27}N_9O_3$ werden mit 40 Teilen Essigsäureanhydrid langsam bis zum Sieden erhitzt und genau 2 Minuten lang im Sieden gehalten. Man verdünnt mit dem gleichen Volumen Alkohol und läßt erkalten. Die orangefarbenen Blättchen werden erst mit Alkohol, dann mit Äther ausgewaschen. Durch nochmaliges Lösen in heißem Eisessig und Zusatz des gleichen Volumens Alkohol und nachheriges Auswaschen mit Alkohol und Äther wird das Präparat rein erhalten.

Man erhält so orangefarbene Blättchen, die bei 157° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und kalten Alkalien, fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig. Kocht man das Derivat kurze Zeit mit wässriger Kalilauge, so tritt orangefarbene Lösung ein, aus der Mineralsäuren die bei 184° schmelzende Verbindung $C_{30}H_{27}N_9O_3$ wieder unverändert ausfällen.

0,1180 g Substanz gaben 20,0 ccm Stickstoff; b 756, t 21,5°.
0,1352 g Substanz gaben 0,3135 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.
0,1618 g Substanz gaben 0,3758 g CO_2 und 0,0710 g H_2O.

Berechnet für $C_{34}H_{31}N_9O_6$:	Gefunden: I.	II.
C = 63,26	63,24	63,34%
H = 4,81	4,89	4,88 „
N = 19,53	19,54	— „

Monobenzoylderivat, $(C_6H_5CO)C_{30}H_{26}N_9O_3$.

10 Teile des Mononatriumsalzes werden in der Wärme in einer genügenden Menge Wasser gelöst und in die heiße Lösung nach und nach $2^1/_2$ Teile Benzoylchlorid eingetropft. Die Flüssigkeit wird dann unter erneutem Zusatz von $2^1/_2$ Teilen Benzoylchlorid auf dem Wasserbad eingeengt, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und in 100 ccm Wasser eingegossen. Die ausgeschiedenen roten Flocken werden aus Alkohol umkristallisiert.

Das Derivat bildet rote, glänzende Kristalle, die bei 162° schmelzen. Sie sind schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und in Eisessig. In wäßrigen Alkalien löst sich die Verbindung leicht; nach längerem Kochen der Lösung scheiden Mineralsäuren aus der Lösung die Verbindung $C_{30}H_{27}N_9O_3$ wieder ab.

0,1180 g Substanz gaben 19,5 ccm Stickstoff; b 754, t 22°.
0,1244 g Substanz gaben 20,5 ccm Stickstoff; b 755, t 22°.
0,2165 g Substanz gaben 0,5314 g CO_2 und 0,0915 g H_2O.

Berechnet für $C_{37}H_{31}N_9O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 66,77	66,94	— %
H = 4,66	4,70	— „
N = 18,95	18,97	18,94 „

Dibenzoylderivat, $(C_6H_5CO)_2C_{30}H_{25}N_9O_3$.

Man erhält dieses Derivat, wenn man 5 Teile des Dinatriumsalzes mit 15 Teilen Benzoylchlorid kocht, nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Alkohol filtriert und das Filtrat mit weiteren 6 Teilen Alkohol verdünnt. Nach einigen Stunden haben sich reichlich gelbe Kristalle gebildet, die mit Alkohol nachgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert werden.

Das Dibenzoylderivat stellt orangegelbe Nädelchen dar, die zwischen 201° und 202° schmelzen. Sie sind in heißem Eisessig leicht löslich, schwerer in kaltem, sowie in Alkohol. In Alkalien sind sie unlöslich; beim Kochen mit Alkalien tritt Lösung ein, aus der Mineralsäuren die Verbindung $C_{30}H_{27}N_9O_3$ wieder ausfällen.

0,1132 g Substanz gaben 16 ccm Stickstoff; b 754, t 21°.
0,1405 g Substanz gaben 0,3532 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.

Berechnet für $C_{44}H_{35}N_9O_5$:	Gefunden:
C = 68,66	68,56 %
H = 4,55	4,60 „
N = 16,38	16,28 „.

Verhalten gegen Reduktionsmittel.

Die Lösung des Stoffes mit Zinkstaub in der Wärme behandelt, wird entfärbt. Das Filtrat, mit Alkali übersättigt, färbt sich nach kurzer Zeit violett (Rubazonsäure)[1]). 5 Teile der Substanz werden mit einer Lösung von 100 Teilen Zinnchlorür in 150 Teilen konzentrierter Salzsäure erwärmt. Es tritt eine völlig farblose, klare Lösung ein, aus der beim Erkalten das Zinnchloriddoppelsalz des 1-Phenyl 3-Methyl 4-Amino-5-Pyrazolonchlorhydrats ausfällt, das von Knorr bereits beschrieben wurde[2]). Aus dem Doppelsalz wurde das Chlorhydrat isoliert und analysiert.

0,1328 g Substanz gaben 0,0828 g AgCl.
0,1182 g Substanz gaben 18,9 ccm Stickstoff; b 756, t 20°.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_3OCl$:	Gefunden:
Cl = 15,74	15,42 %
N = 18,63	18,53 „.

Außerdem wurde das Chlorhydrat in Rubazonsäure übergeführt und letztere durch den Schmelzpunkt 181° identifiziert.

Bei der Reduktion konnte außer dem Aminopyrazolon kein anderer Stoff nachgewiesen werden. Da das Zinnchloriddoppelsalz des Aminopyrazolons in konzentrierter Salzsäure nahezu unlöslich ist, wurde der Versuch angestellt, die bei der Reduktion entstandene Menge dieses Doppelsalzes durch Wägung zu bestimmen.

---

[1]) Knorr, Ann. Chem. 238, 190.
[2]) Knorr, Dass. 238, 189.

0,504 g Substanz wurden mit einer Lösung von 10 g Zinnchlorür in 15 g konzentrierter Salzsäure erwärmt. Nachdem Lösung eingetreten war, wurden noch 15 g heiße konzentrierte Salzsäure zugegeben und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden in einem gewogenen Allihnschen Rohre über Asbest abgesaugt und mit Salzsäure nachgewaschen. In die Mutterlauge wurde bis zur Sättigung Salzsäuregas eingeleitet und die nach 24 Stunden abgeschiedenen Kristalle mit den ersten vereinigt. Nach dem Trocknen bei 60° bis zur Gewichtskonstanz ergab sich eine Gewichtszunahme von 1,2906 g. Bei der Annahme eines Molekulargewichts der Substanz von 561 und des Zinnchloriddoppelsalzes von 485,6 ergibt sich, daß 1 Molekül der Substanz ziemlich genau 3 Moleküle des Zinnchloriddoppelsalzes geben.

Oxydationsprodukt der Verbindung $C_{30}H_{27}N_9O_3$, $C_{30}H_{25}N_9O_3$.

5 Teile der fein gepulverten Substanz $C_{30}H_{27}N_9O_3$ werden mit 100 Teilen 20%iger Salpetersäure eine halbe Stunde lang bei 50° digeriert, die gebildeten braunen Flocken abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit kalter, verdünnter, wäßriger Kalilauge, dann wieder mit Wasser ausgewaschen und auf einem porösen Tonteller getrocknet. Der Stoff wird dann in einer genügenden Menge kaltem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und in der Kälte der Kristallisation überlassen. Man kann den Stoff auch aus heißem Chloroform, worin er sich leicht löst, umkristallisieren.

Das Oxydationsprodukt bildet große, durchsichtige, hellbraune Kristalle aus Alkohol, braune Blättchen aus Chloroform und schmilzt bei 181°. Die beiden durch Metall und Alkyl ersetzbaren Wasserstoffatome sind es, welche wegoxydiert wurden, denn die Verbindung ist alkaliunlöslich geworden und bildet auch keine Alkyl- und Acidylderivate mehr. Der Stoff ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Chloroform.

0,1057 g Substanz gaben 0,2495 g CO_2 und 0,0424 g H_2O.
0,1412 g Substanz gaben 0,3330 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.
0,1614 g Substanz gaben 31,8 ccm Stickstoff; b 752, t 18°.
0,1378 g Substanz gaben 26,7 ccm Stickstoff; b 753, t 19°.

Berechnet für $C_{30}H_{25}N_9O_3$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C = 64,40	64,38	64,32	—	—	%
H = 4,47	4,46	4,50	—	—	„
N = 22,54	—	—	22,51	22,44	„.

Erwärmt man das Oxydationsprodukt mit verdünnter wäßriger Kalilauge, so scheiden sich blaue Flocken aus, die mit dem von Knorr beschriebenen Pyrazolblau[1]) identisch sind. Sie sind in Chloroform mit blauer Farbe löslich und wurden nach dem Umkristallisieren aus Chloroform durch die Analyse idendifiziert.

0,1324 g Substanz gaben 18,5 ccm Stickstoff; b 752, t 16°.
0,1722 g Substanz gaben 0,4398 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden:
C = 69,77	69,66 %
H = 4,65	4,77 „
N = 16,28	16,33 „.

In dem farblosen Filtrate, das nach dem Abfiltrieren des Pyrazoblaus erhalten wird, fällt verdünnte Essigsäure einen weißen, in Mineralsäuren und Alkalien löslichen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag, der mit dem von Knorr beschriebenen Bis-1-Phenyl 3-Methyl 5-Pyrazolon[2]) identisch ist. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht er in Pyrazolblau über, er schmilzt bei 300° noch nicht und zeigt auch übereinstimmende Analysenresultate.

0,2230 g Substanz gaben 0,5658 g CO_2 und 0,1044 g H_2O.
0,1725 g Substanz gaben 24 ccm Stickstoff; b 752, t 18°.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden:
C = 69,36	69,20 %
H = 5,20	5,20 „
N = 16,19	16,15 „.

Das oben beschriebene Oxydationsprodukt wird neben anderen Produkten auch erhalten, wenn die Substanz in Eisessig mit 25 prozent. Wasserstoffsuperoxyd gekocht wird. Von den anderen nebenbei entstehenden Produkten ließ sich nur das Bis-1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon durch Überführung in Pyrazolblau identifizieren.

Wird die Substanz $C_{30}H_{27}N_9O_3$ in alkalischer Lösung oxydiert, so tritt eine vollständige Zersetzung ein; hierbei scheint das Hauptzersetzungsprodukt Pyrazolblau zu sein, wenigstens gelang es nur dieses eine Produkt zu isolieren.

---

[1]) Ann. Chem. 238, 171.
[2]) Knorr, Ann. Chem. 238, 167.

Da beim Behandeln des Oxydationsproduktes $C_{30}H_{25}N_9O_3$ mit Kalilauge neben Stickstoff nur die beiden oben genannten Produkte Pyrazolblau und Bisphenylmethylpyrazolon entstanden, war es von Interesse, festzustellen, in welchem Verhältnisse diese beiden Stoffe sich gebildet haben. Es wurden deshalb genau 3 g des Oxydationsproduktes mit 50 ccm 10%iger Kalilauge 5 Minuten lang gekocht, das gebildete Pyrazolblau auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und bei 80° getrocknet. Das Filtrat samt Waschwasser wurde mit verdünnter Essigsäure übersättigt, das Bispyrazolon auf einem gewogenen Filter gesammelt, nachgewaschen und gleichfalls bei 80° getrocknet. Durch Wägung wurde festgestellt, daß sich 1,8452 g Pyrazolblau und 0,9224 g Bis-1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon gebildet haben; demnach ist das Verhältnis der beiden ziemlich genau 1 : 2.

Verhalten gegen Brom.

Verreibt man 5 Teile der Verbindung $C_{30}H_{27}N_9O_3$ mit 50 Teilen Chloroform und setzt 5 Teile trockenes Brom zu, so tritt unter Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff Reaktion ein. Nach 24 Stunden wird das Chloroform abgegossen. Es hinterbleibt ein hellroter, schmieriger Rückstand, der nach dem Behandeln mit immer neuen Mengen Chloroform in ein schweres, hellrotes Pulver übergeht, das an der Luft unter Feuchtwerden Bromdämpfe entwickelt.

0,2874 g der sofort analysierten Substanz gaben 0,3424 g AgBr.
Der Bromgehalt wäre demach 50,70%.

0,2545 g Substanz gaben nach 12 Stunden 0,2926 g AgBr.
Der Bromgehalt ist nur noch 48,49%.

Auch bei vollständig trockener Aufbewahrung verliert die Substanz im Laufe weniger Wochen ihr ganzes Brom; sie geht dabei unter Zersetzung in eine dunkelbraune Schmiere über.

Läßt man das frisch erhaltene Bromprodukt 24 Stunden lang auf einem Tonteller an der Luft stehen, so resultiert ein sammtglänzendes, bräunlichrotes Pulver, das nach dem Trocknen im evakuierten Exsikkator bei 85° unter Zersetzung schmilzt. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht ohne Veränderung löslich. Das so entstandende Produkt muß, wie sich aus den Analysen ergibt, als ein Dibromderivat angesehen werden.

0,1816 g Substanz gaben 0,0955 g AgBr.
0,1214 g Substanz gaben 0,0640 g AgBr.
0,1326 g Substanz gaben 20 ccm Stickstoff; b 754, t 18°.

Berechnet für $C_{30}H_{28}N_9O_3Br_2$:	Gefunden: I.	II.
Br = 22,25	22,38	22,43 %
N = 17,52	17,55	— „.

Verhalten gegen Chlor.

Suspendiert man die Verbindung $C_{30}H_{27}N_9O_3$ in Chloroform und leitet Chlorgas ein, so tritt unter Entwicklung von Stickstoff und Chlorwasserstoff Entfärbung ein. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine zähe, hellbraune Flüssigkeit, die, in wenig Alkohol gelöst, beim Eingießen in Wasser einen weißen, chlorhaltigen Niederschlag liefert, der nach zweimaligem Lösen in Alkohol und Eingießen in Wasser nach dem Trocknen auf einem porösen Tonteller den Schmelzpunkt 61° zeigt. Der Stoff ist identisch mit dem von Knorr beschriebenen 1-Phenyl-3-Methyl-4-Dichlor-5-Pyrazolon.[1])

0,1535 g Substanz gaben 0,1804 g AgCl.
0,1130 g Substanz gaben 11,2 ccm Stickstoff; b 756, t 18°.

Berechnet für $C_{10}H_8N_2OCl_2$:	Gefunden:
Cl = 29,22	29,07 %
N = 11,52	11,57 „.

[1]) Ann. Chem. 238, 178; Ber. 25, 766.

Die Chlorierung des Äthylchlorids;

von

W. Staedel.

Vor 40 Jahren veröffentlichte ich die ersten Ergebnisse einer eingehenden Untersuchung über die Chlorierung gechlorter Äther. Ich hatte damals zunächst die Versuche von Regnault über die Einwirkung von Chlor auf Äthylchlorid wiederholt. In einem geräumigen, mehrfach tubulierten Glasballon waren Chlorgas und der Dampf von Äthylchlorid gleichzeitig eingeleitet worden. Während das Gemisch im diffusen Tageslichte einige Zeitlang grünlichgelb blieb, hatte es sich stets, unter Bildung eines farblosen Öles, momentan entfärbt, sobald es von direkten Sonnenstrahlen getroffen worden war. Während der sonnigen Tage des September 1868 waren auf diese Weise, im Laufe mehrerer Wochen, einige Kilogramm dieses Öles, einer Mischung vou Äthylchlorid und seiner Chlorierungsprodukte, vom Dichlor- bis zum Perchloräthan, gewonnen worden. Die fraktionierte Destillation dieses Öles hatte ergeben, daß eine reichliche Menge der höher gechlorten Produkte darin enthalten war. Das einzige Dichloräthan, das aus dem Öle isoliert werden konnte, war Äthylidenchlorid, Sdp. 59°. Es war nicht gelungen, auch nur eine kleine Menge Äthylenchlorid daraus abzuscheiden. Mit gutem Grunde glaubte ich daher, das Äthylidenchlorid als erstes Produkt der unmittelbaren Chlorierung des Äthylchlorids bezeichnen zu dürfen.

Zwanzig Jahre später hat Victor Meyer die Chlorierung des Äthylchlorids von neuem untersucht. Er kam bezüglich des ersten Chlorierungsproduktes zu einem ganz anderen Ergebnis, fand gar kein Äthylidenchlorid, sondern ausschließlich Äthylenchlorid. Er glaubte sich zu der Behauptung berechtigt, daß bei Substitution eines Wasserstoffatoms durch Chlor letzteres immer an ein noch nicht mit Chlor beladenes Kohlenstoffatom gebunden werde.

Beiläufig hat Victor Meyer die Meinung kund gegeben, daß die Divergenz seiner und meiner Beobachtungen, möglicher Weise, durch die Verschiedenheit seiner und meiner Arbeits-

weise bedingt sein könne. Victor Meyer hatte mit flüssigem Äthylchlorid und Antimonpentachlorid gearbeitet und das Gemisch dieser Agentien auf höhere Temperatur gebracht. Im ganzen scheint jedoch Victor Meyer die Richtigkeit meiner Beobachtungen bezweifelt zu haben und diese Zweifel scheinen auch von den Verfassern einiger, nach dieser Zeit erschienenen Lehrbücher geteilt worden zu sein, denn es wurde in jenen Büchern, von da an, als erstes Chlorierungsprodukt des Äthylchlorids nur noch das Äthylenchlorid aufgeführt.

Vielfache sonstige Inanspruchnahme meiner Zeit hat es verschuldet, daß ich auf diese Sache lange Zeit hindurch nicht zurückkommen konnte. Heute aber, allerdings erst nach abermals 20 Jahren, bin ich in der Lage, die vollkommene Richtigkeit meiner älteren Beobachtungen auf Grund neuerer Versuche erneut behaupten zu können.

Mit den außerordentlich vervollkommneten Hilfsmitteln der chemischen Experimentierkunst in heutiger Zeit ist man in der Lage, die einschlägigen Versuche in sehr einfachen und handlichen Apparaten, und in kurzer Zeit auszuführen. In der Quecksilberdampflampe haben wir ein Instrument zur Erzeugung von Strahlen großer chemischer Wirksamkeit und im Quarzglas ein Material, das für diese chemisch wirksamen Strahlen nahezu vollkommen durchlässig ist. Mit diesen Hilfsmitteln ausgerüstet, dachte ich meine früheren Versuche zu wiederholen. Bald stellte sich jedoch heraus, daß es nicht allein angängig, sondern ungleich vorteilhafter ist, die Agentien, sowohl das Äthylchlorid, als auch das Chlor in flüssiger Form anzuwenden, wodurch, infolge der viel höheren Konzentration beider Stoffe, die Anwendung einer bedeutend kompendiöseren Apparatur ermöglicht und die Versuchsdauer erheblich herabgesetzt wird. Es zeigte sich, daß unter der Einwirkung der ultravioletten Strahlen des Lichtes der Quecksilberdampflampe aus Quarzglas, selbst bei sehr niederer Temperatur (Kühlung durch feste Kohlensäure in Äther oder Alkohol) die Reaktion des Chlors auf Äthylchlorid rasch verläuft.

Die Ausführung der Untersuchung hatten die Herren Dr. ing. D'Ans und Dipl. ing. J. Kautzsch übernommen. Diese berichten in der folgenden Abhandlung über ihre Resultate.

Darmstadt, Juli 1909.

Die Chlorierung des Äthylchlorids;

von

J. D'Ans und J. Kautzsch.

Die ersten Untersuchungen über die Chlorierung von Äthylchlorid sind von Regnault[1]) ausgeführt worden. Diesen schließen sich dann eine ganze Reihe von Arbeiten aus den sechziger und siebziger Jahren[2]) an, von denen die von Staedel wegen ihrer Gründlichkeit und Ausführlichkeit besonders hervorgehoben seien. Im wesentlichen ist bei allen diesen Untersuchungen die Methodik der Chlorierung dieselbe; gasförmiges Äthylchlorid wurde mit gasförmigem Chlor zusammengebracht; am direkten Sonnenlichte verläuft die Chlorierung außerordentlich lebhaft.

Regnault und Staedel fanden als erstes Chlorierungsprodukt des Äthylchlorids nur Äthylidenchlorid, kein Äthylenchlorid. Neben diesem entstanden stets größere Mengen der höher chlorierten Äthane sowohl der symmetrisch, als auch der assymmetrisch substituierten Reihe.

Geuther und Stapff fanden mit jenen übereinstimmend Äthylidenchlorid und nur Spuren von Äthylenchlorid, während Krämer[3]) zwischen den Nebenprodukten der Chloralfabrikation Äthyliden- und auch Äthylenchlorid fand.

Die älteren Versuche, gasförmiges Äthylchlorid mit gasförmigem Chlor am Lichte zu chlorieren, ergeben als Regel, daß bei der ersten Substitution eines Wasserstoffatomes im Äthylchlorid durch Chlor am Lichte stets, bei den höher Substituierten vorzugsweise, das Chlor ein Wasserstoffatom substi-

---

[1]) Ann. Chem. 33, 327.

[2]) Staedel, Zeitschr. für Chemie [2] 7, 197 u. 513; Ber. 6, 1403 (1873); Ann. Chem. u. Pharm. 195, 180 (1879); Habilitationsschrift, Tübingen 1869; Geuther u. Stapff, Jenaische Zeitschr. 6, 228 (1871); Zeitschr. für Chem. [2] 7, 147 (1871); Wolters, dies. Journ. [2] 4, 57 (1871); Damoiseau, Compt. rend. 83, 60 (1876).

[3]) Ber. 3, 257 (1870).

tuiert, das an dem schon mit Chlor behafteten Kohlenstoffatom sitzt.

Die Ergebnisse von Denzel[1]) bei der Bromierung von Chlor- und Bromäthanen entsprechen vollkommen dieser Regel.

Im Gegensatze dazu fand dann später Viktor Meyer mit F. Müller[2]), daß bei der Chlorierung von Äthylchlorid mittels Antimonpentachlorid bei 110° fast quantitativ Äthylenchlorid gebildet wird. Ebenso entstand bei der Bromierung von Äthylbromid mittels Eisen nur Äthylenbromid. Und weiter lassen sich $CH_3.CHCl_2$ und CH_3CHBr_2 leicht unter denselben Bedingungen weiter halogenieren, während die entsprechenden Äthylenhalogenide fast gar nicht angegriffen werden.

V. Meyer hat auf Grund dieser Versuche für eine „normale" Substitution der Wasserstoffatome im Äthylchlorid die Regel aufgestellt, daß stets da Halogen an Kohlenstoff tritt, wo noch kein Halogen vorhanden ist.

Es stehen sich somit zwei Versuchsreihen gegenüber, die zu einer entgegengesetzten Auffassung des „normalen" Verlaufes der Substitution von Wasserstoff durch Halogene in den Halogenäthanen führten.

Der grundverschiedene Verlauf der Chlorierung des Äthylchlorids am Lichte und mittels Katalysatoren ist als Tatsache anzunehmen, die eine gründliche, auch quantitative Untersuchung von diesem interessanten Gesichtspunkte aus verdienen würde.

Die uns zunächst gestellte Aufgabe war, die Chlorierung des Äthylchlorids mit Chlor am Lichte nochmals zu untersuchen und dabei, wenn möglich, die Frage zu entscheiden, ob Bildung von Äthylenchlorid erfolge oder nicht.

Die Arbeit wurde im Winter ausgeführt, Sonnenlicht war nur an recht wenig Tagen zu erhoffen. Wir benutzten daher von Anfang an als Lichtquelle eine kleine Quarzglas-Quecksilberbogenlampe von Heraeus in Hanau, die sich bei unseren Versuchen als sehr stark wirksam erwies.

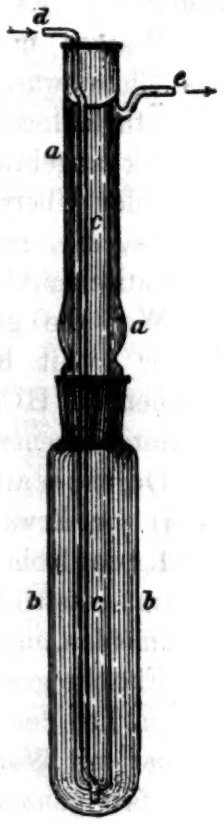
---

[1]) Ann. Chem. 195, 205 (1879).

[2]) Ber. 24, 4247 (1891); dies. Journ. [2] 46, 161 (1892).

Die weitere Versuchsanordnung ist vor allem so ausgestaltet worden, dass sie eine bequeme und möglichst genaue Dosierung der Chlor- und Äthylchloridmenge gestattete, um unnötigen Überschuß an Chlor zu vermeiden, der eine nur unerwünschte Weiterchlorierung der gebildeten Dichloräthane bewirkt hätte.

Nach mehreren Versuchen[1]), die in Anlehnung an die älteren Arbeiten mit gasförmigem Chlor und Äthylchlorid ausgeführt wurden und zu keinem praktischen Verfahren führten, beobachteten wir gelegentlich, daß Chlor, in flüssiges Chloräthyl eingeleitet, dieses schon bei diffusem Tageslicht merklich chloriert. Als es sich dann weiter herausstellte, daß bei Tiefergehen mit der Temperatur die Erhöhung der Chlorkonzentration, die nunmehr ohne Anwendung von höherem Druck möglich wird (Äthylchlorid und die übrigen Chloräthane sind mit Chlor vollkommen mischbar), die Reaktionsgeschwindigkeit mehr als genügend beschleunigt, war die folgende, recht bequeme Arbeitsweise gegeben.



Äthylchlorid, darauf Chlor wurden in dem nebenstehend abgebildeten Apparate verdichtet. Der untere Teil $b-b$, der die Flüssigkeit enthielt, war aus Quarzglas verfertigt, um möglichst wenig der aktiven Strahlen der Quecksilberbogenlampe durch Absorption zu verlieren. Der eingeschliffene Aufsatz ($a-a$) war aus Glas.

Auf dem Quarzgefäß war eine Papierskala aufgekittet und ein für allemal festgestellt worden, wie viel Skalenteile Äthylchlorid und darauf Chlor verdichtet werden mußten, um ein angenähertes Verhältnis von 1 Mol. Chlor zu einem Mol. Äthylchlorid, was der Gleichung

$$C_2H_5Cl + Cl_2 = C_2H_4Cl_2 + HCl$$

[1]) Ausführlicher in der Dissertation von J. Kautzsch, Darmstadt 1907.

entspricht, zu erreichen. Die einfache und relativ recht genaue Dosierung der reagierenden Stoffe ist ein besonderer Vorteil der gewählten Versuchsanordnung.

Zur Verdichtung der Gase wurde das Gefäß von außen mit Äther-Kohlensäure gekühlt. Die Gase wurden durch *d* eingeleitet. An *d* war ein *y*-förmiges Glasrohrstück angeschlossen. Dieses hatte an den beiden äußeren Schenkeln je einen Glashahn. Durch den einen wurde das Äthylchlorid eingeleitet. Es wurde einer käuflichen Bombe entnommen, mit Wasser und Schwefelsäure gewaschen und getrocknet. Das Chlor wurde durch den zweiten Hahn, nach Abstellen des Äthylchlorids eingelassen. Vor diesem Hahn war ein T-Stück angebracht, durch welches vor und nach dem Einleiten der Überschuß an Chlor durch eine dreifach tubulierte Flasche, die, mit Schwefelsäure gefüllt, als Druckregler und automatischer Abschluß wirkte, in den Abzug entweichen konnte.

War die gewünschte Menge verdichtet, so wurde der Kühler *c* mit Kohlensäure-Schnee gefüllt, um die warmen abziehenden HCl-Gase zu kühlen und so den größten Teil des mitgerissenen Chlors und der Chloräthane zurückzuhalten.

Durch Watte- und Papiermantel war der ganze Aufsatz (*a*—*a*) vor Erwärmung von außen geschützt.

An das Rohr *e*, durch welches die entstehende Salzsäure dem Apparat entströmte, war, um größere Verluste an Chloräthanen zu vermeiden, eine mit Wasser gefüllte doppelt tubulierte Woulffsche Flasche geschaltet, die durch Oberflächenkondensation den größten Teil des entstandenen HCl zurückhielt. Der Rest wurde in einer mit Wasser gefüllten und mit Eis gekühlten Peligotröhre fast gänzlich absorbiert. Die mitübergegangenen Chloräthane, besonders Äthylchlorid, blieben in diesen Vorlagen zurück. So wurden die Verluste sehr klein und es konnten leicht 90 % der Theorie an Chloräthanen, auch bei stürmischem Verlauf der Reaktion, wiedergewonnen werden.

Die Quecksilberbogenlampe stand bei der Chlorierung des Äthylchlorids auf 40—50 cm vom Reaktionsgefäße entfernt. Zwischen Lampe und Gefäß war noch ein Schirm aus Pappe, mit einem nur dem Reaktionsgefäße entsprechenden Ausschnitte angebracht. Nachdem sich das Gemisch etwas erwärmt hatte und die Flüssigkeit mit HCl-Gas gesättigt war, begann an der

der Lampe zugekehrten Seite lebhafte Entwicklung von HCl. Die Chlorierung ist ein stark exothermer Prozeß, so daß von Zeit zu Zeit auch von außen mit Äther-Kohlensäure gekühlt werden mußte. Gegen Ende der Chlorierung ließ man das Gemisch sich etwas höher erwärmen, dann waren auch die letzten Anteile an Chlor bald verbraucht.

Das Chlorierungsprodukt wurde mit Sodalösung und Wasser sorgfältig gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. In 10 Operationen erhielten wir so 790 g.

Das Verdichten der Gase und die nachfolgende Chlorierung beanspruchten bei jeder Operation zusammen einen Zeitaufwand von etwa 3 Stunden.

Die fraktionierte Destillation des Produktes ergab:

Temperaturintervall	I Gewicht der Fraktionen	II Gewicht der Fraktionen	Temperaturintervall	III	IV
				Gewicht der Fraktionen	
bis 45°	175	152	—	102	89
45°—55°	94	73	—	62	39,5
55°—65°	144	158	—	146	177
65°—75°	187,5	193,5	—	202	182,5
75°—85°	91,5	67,5	75°—80°	38,5	27,5
85°—95°	36,5	56	80°—90°	42	47
Rest	47	20	Rest	70,5	74

Temperaturintervall	V Gewicht	Temperaturintervall	VI	VII	% Cl
bis 55°	25	bis 55°	32	29	—
55°— 65°	167	55°— 62°	130	150	73,3 %[1])
65°— 75°	164,5	62°— 69°	143,5	117,5	—
75°— 80°	50,5	69°— 79°	71,5	69,5	79,23 %[1])
80°— 90°	59	79°— 89°	77	86	72,26 %[1])
90°—126°	59	89°—115°	62	55	—
Rest	14	Rest	15	10	—

[1]) Berechnet für $C_2H_4Cl_2$: 71,68 % Cl.
„ „ $C_2H_3Cl_3$: 79,79 % Cl.

Temperatur-intervall	VIII [1]) Gewicht	% Cl
bis 55°	28	—
55°— 61°	135	72,5 %
61°— 71°	144,5	—
71°— 78°	53,5	79,14 %
78°— 88°	69	71,24 %
88°—115°	58	—
Rest	12	—

Unsere Versuche ergeben, daß bei der Chlorierung von Äthylchlorid mit Chlor am Lichte als erste Chlorierungsprodukte

Äthylidenchlorid, Siedep. 59°
und Äthylenchlorid, Siedep. 83,5°

entstehen, das zweite allerdings nur in untergeordnetem Maße. Daneben entstanden bei unserer Arbeitsweise noch nennenswerte Mengen von Methylchloroform, Siedep. 74,5°, und von Monochloräthylenchlorid, Siedep. 114°, fast gar nichts der höher chlorierten Äthane.

Das Hauptprodukt der ersten Chlorierung des Äthylchlorids ist wieder das Äthylidenchlorid. Berücksichtigt man, daß das Methylchloroform nur aus Äthylidenchlorid entstanden sein kann, so sind gut 40 % des Produktes, oder 70 % des chlorierten Äthylchlorids, zunächst zu Äthylidenchlorid chloriert worden.

Weiter sind entstanden etwa 10 % Äthylenchlorid, 10 % höher chlorierter Äthane (Monochloräthylenchlorid). Etwa 25 % sind unchloriertes Äthylchlorid, 10 % sind verloren gegangen, wohl am meisten beim mehrmaligen Waschen zwischen einzelnen Fraktionierungsreihen (es tritt stets etwas HCl auf). Die Chloräthane sind nämlich nach Bestimmungen von A. Rex [2]) in Wasser ziemlich löslich, in 100 g H_2O von 20° lösen sich 0,55 g Äthyliden- oder 0,87 g Äthylenchlorid auf.

---

[1]) Die Temperaturintervalle bei der fraktionierten Destillation wurden geändert, da es zweckmäßig ist, eine neue Fraktion dort zu beginnen, wo das Thermometer einen rascheren Temperaturanstieg anzeigt.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. 55, 364 (1906).

Unsere Versuche bestätigen also zunächst die alte Regel, daß bei der Chlorierung von Äthylchlorid in überwiegendem Anteil Äthylidenchlorid gebildet wird, und die Substitution verläuft in diesem Sinne ganz normal, denn es werden mindestens 70 % des Äthylchlorids zunächst zu Äthylidenchlorid chloriert.

Es bliebe also nur noch die Frage zu erledigen, warum Staedel bei seinen Versuchen die Bildung von Äthylenchlorid nicht beobachten konnte, obwohl er 5000 g chlorierter Äthane verarbeitet hatte.

Da alle anderen Erklärungsversuche versagen (Umlagerungen bei Bildung und Destillation oder Bildung aus Alkohol), so glaubten wir in dem einzigen Unterschied, welchen sein Produkt gegenüber dem unsrigen aufwies, in dem Mengenverhältnis der höher chlorierten zu den nieder chlorierten Äthanen nach einer Aufklärung suchen zu sollen. Staedel hatte 40 % über 100° siedender Äthane, wir dagegen nur 10 %.

Um bei unserer Versuchsanordnung größere Mengen höher chlorierter Äthane zu erhalten, führten wir 4 Versuche in der üblichen Weise aus, bei denen wir aber auf 1 Mol. Äthylchlorid 1,5 Mol. Chlor genommen haben. Die Lampe muß auf mindestens 60—70 cm Entfernung gebracht werden, und der untere Teil des Reaktionsgefäßes von außen mit Äther-Kohlensäure sehr sorgfältig gekühlt werden, da sonst die Chlorierung mit fast explosionsartiger Heftigkeit vor sich gehen kann.

Die Fraktionierung des gewaschenen und getrockneten Produktes, 326 g, gab:

	I		II	III	IV
bis 78°	187	bis 70°	131	149	149
78°—88°	85	70°—78°	71	51	46
Rest	48	78°—88°	28	17	10
		Rest	51	59	61

	V	VI
bis 65°	103	103
65°— 70°	48	42
70°— 78°	38	36
78°— 88°	6	5
88°—120°	69	71
Rest	5	3

Es sind also entstanden etwa 50 % Äthylidenchlorid, fast kein Äthylenchlorid, weniger als 2 %, etwa 15 % Methylchloroform, 25 % $CH_2Cl—CHCl_2$ und etwa 2 % höher siedender Chloräthane.

Auch bei diesem Versuch ist in überwiegender Menge Äthylidenchlorid entstanden, denn das Methylchloroform ist diesem zuzuzählen. Auch noch ein Teil des Monochloräthylenchlorids wird sich aus Äthylenchlorid gebildet haben, aber den Rest müssen wir als Chlorierungsprodukt des fast gänzlich verschwundenen Äthylenchlorids annehmen. Das Verhältnis von primär gebildetem Äthyliden- zu Äthylenchlorid ist dann fast dasselbe, wie bei unserer ersten Versuchsreihe.

Wenn wir weiter berücksichtigen, daß unser Produkt der Chlorierung mit 1,5 Mol. Cl_2 nur 25 % über 100° siedender Chloräthane ergab, während das von Staedel 40 % von diesen enthielt, so ist der Schluß sehr naheliegend, daß er, bei dem offenbaren Cl_2-Überschuß, mit dem er gearbeitet hatte, Äthylenchlorid nicht mehr finden konnte.

Aber noch eine andere Schlußfolgerung ergibt sich aus unserem Versuch, wenn unsere Behauptungen das richtige treffen, daß nämlich Äthylenchlorid sich am Lichte sehr leicht weiter chlorieren läßt, ein Verhalten, das nach den Versuchen von V. Meyer und Müller eigentlich gar nicht zu erwarten ist. — Sie fanden, daß Äthylenchlorid mittels Antimonpentachlorid, Äthylenbromid mittels Brom und Eisen sich nur außerordentlich schwer weiter halogenieren lassen, während die Äthylidenhalogenide noch leichter in die Trihalogenäthane des Typus $CH_2Cl—CHCl_2$ übergehen, als das Äthylhalogenid in Äthylendihalogenid.

Wir haben dann Versuche unternommen, die Dichloräthane in derselben Weise zu chlorieren, wie das Äthylchlorid.

Äthylidenchlorid[1]) läßt sich weit schwerer, als Äthylchlorid chlorieren. Die Lampe muß auf 15 cm gebracht werden.

Die fraktionierte Destillation ergab:

---

[1]) Aus Paraldehyd und PCl_5 dargestellt.

	I	II	III
bis 71°	52	57	58
71°— 78°	37	29	29
78°— 88°	26	12	5
88°—125°	14	21	23

also als erste Chlorierungsprodukte sowohl Methylchloroform, als auch Monochloräthylenchlorid, ganz entsprechend dem Befunde von Staedel.[1])

Äthylenchlorid[2]) kann bei der Chlorierung nur das eine Trichloräthan liefern. Wir haben nur qualitativ seine Reaktionsfähigkeit bei der Chlorierung am Lichte beobachten wollen. Diese ist bedeutend größer, als die des Äthylidenchlorids. Der Unterschied ist so bedeutend, daß kein Zweifel darüber bestehen kann, daß Äthylenchlorid sich am Lichte leichter weiter chlorieren lasse, als Äthylidenchlorid. Das Verhalten der beiden Dichloräthane gegenüber Chlor und Licht ist gerade entgegengesetzt dem Verhalten, das sie beim Chlorieren mittels Halogenüberträgern zeigen.

Die Chlorierung am Lichte scheint also nicht nur durch den Ort der Substitution, sondern auch durch die relative Geschwindigkeit, mit der sich isomere Chloräthane weiter chlorieren lassen, sich wesentlich von der Chlorierung durch Halogenüberträger zu unterscheiden.

Es ließe sich hier auch noch die Frage aufwerfen, ob das Licht oder die Katalysatoren die primäre Bildung der stabileren isomeren Chloräthane hervorbringt.

Bei den Chloräthanen läßt sich der relative Beständigkeitsgrad aus der Größe ihres Zerfalles bei gleicher Temperatur in Chloräthylene und HCl sicher bestimmen. Von Biltz und Küppers[3]) ist dieser Zerfall für Äthylen- und Äthylidenchlorid bereits experimentell untersucht worden, mit dem Ergebnisse, daß bei 300°—400° das Äthylenchlorid als das beständigere Isomere anzusprechen ist.

---

[1]) Ber. 6, 1403 (1873).
[2]) Aus Äthylen und Chlor dargestellt.
[3]) Ber. 37, 2398 (1904) und Küppers, Diss., Kiel 1904.

Versuche mit Zusatz von Jod.

Dem wie sonst auch angesetzten Versuche wurden 5 g Jod zugesetzt. Es löste sich im Äthylchlorid zunächst auf und fiel dann beim Einleiten von Chlor mikrokristallinisch als Chlorjod aus. Belichtet man das Gemisch, so ist die Reaktion auffallend träge, sie verläuft aber schließlich doch bis zu Ende unter Aufzehrung des Chlorjods. Ein anderer Versuch beweist besser diese eminent negativ katalytische Wirkung des Jods. Ein wie üblich angesetzter Versuch wurde belichtet, und als die stürmische HCl-Entwicklung einige Zeit lang gleichmäßig im Gange war, wurde ein ganz kleines Körnchen Jod schnell hineingeworfen. Bevor noch alles gelöst war, hatte das Aufsteigen der großen HCl-Blasen fast ganz aufgehört.

Äthylchlorid in der Bombe mit JCl_3 auf 105° erhitzt, wird kaum chloriert. Jod wirkt hier also außerordentlich hemmend auf die Substitution von H durch Cl in den Chloräthanen ein, während es in vielen anderen Fällen mit Erfolg als Cl-Überträger benutzt werden kann.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

95. Über das aus Natrium und Brombenzol entstehende dunkelblaue Bromnatrium und über die Fittigsche Reaktion;

von

Ernst Mohr.

Bei der Darstellung von Diphenyl aus Brombenzol und Natrium oder von Äthylbenzol aus Bromäthyl, Brombenzol und Natrium und bei vielen ähnlichen Reaktionen überzieht sich das Natrium immer mit einer dunkelblauen Kruste, die unter Umständen zu einem ziemlich feinkörnigen dunkelblauen Pulver zerfällt. Nach der Reaktionsgleichung

$$2C_6H_5.Br + 2Na = C_6H_5.C_6H_5 + 2NaBr$$

sollte man die Entstehung eines weißen, kochsalzähnlichen Niederschlags erwarten, der aber unter den gewöhnlich eingehaltenen Reaktionsbedingungen nie entsteht. Da heutzutage bei Benutzung der Natriumpresse das blaue Pulver recht einfach und leicht bereitet werden kann, habe ich einige orientierende Versuche zu seiner Untersuchung unternommen. In ein mit natriumtrockenem Äther etwa zur Hälfte gefülltes, großes Reagensglas (ca. 4—5 cm weit, ca. 20 cm lang) wird etwa 7 g Natriumdraht eingepreßt[1]), etwas zusammengedrückt und mit einem dicken, am unteren Ende breit gedrückten Glasstab von 12—15 cm Länge beschwert. Dann gießt man etwa 100 ccm mit Chlorcalcium getrocknetes Brombenzol (d. i. etwas mehr als 3 Mol. auf 1 At. Na) hinzu und erwärmt etwa 8 Stunden lang im Wasserbad auf 45°—55° am Rückflußkühler. Schon nach kurzer Zeit beginnen an vielen einzelnen Stellen der blanken Oberfläche des Natriumdrahtes dunkelblaue Flecken sich zu

[1]) Bei einer Umdrehung der hiesigen Natriumpresse tritt etwa 1,734 g Natriumdraht aus.

bilden, die sich allmählich immer mehr ausdehnen und Krusten bilden. Zum Schluß ist der ganze Draht zu einem dunkelblauen Pulver zerfallen, welches schwerer als die Flüssigkei ist, und in welchem keine Spur blanken Natriums mehr zu erkennen ist. Die ätherische Brombenzollösung färbt sich schon sehr bald nach Versuchsbeginn hellbraun, obwohl man nach der Reaktionsgleichung und unter den vorliegenden Verhältnissen die Bildung dunkelgefärbter Substanzen kaum erwarten sollte. Erwärmt man den Gefäßinhalt nicht, sondern läßt man ihn bei Zimmertemperatur stehen, so verläuft die Reaktion unter denselben Erscheinungen, nur langsamer.

Nach beendigter Umsetzung gießt man die erkaltete, braune, grün fluoreszierende Flüssigkeit von dem schweren, blauen Pulver vorsichtig ab und wäscht das Pulver 7- bis 10-mal hintereinander unter Umschwenken mit immer wieder erneuertem natriumtrockenem Äther. Hierbei muß man darauf achten, daß das blaue Pulver mit der Luft gar nicht, oder nur möglichst wenig in Berührung kommt. Nachdem das letzte Ätherquantum abgegossen ist, verbindet man unter Zwischenschaltung eines Chlorcalciumrohres das Gefäß mit der Wasserluftpumpe, und evacuiert etwa 15 Minuten lang. Wenn das blaue Pulver vollkommen trocken geworden ist, läßt man trockene Luft langsam eintreten. Im Exsikkator kann man das Pulver tage- und wochenlang aufbewahren, ohne daß seine Farbe sich merklich ändert.

Unter dem Mikroskop zeigt das blaue, undurchsichtige Pulver keine kristallinische Struktur; an der Luft, und besonders schnell beim Darüberhinhauchen, wird es schnell weiß mit schwachem Stich ins Gelbliche. Die Körner ännderm hierbei ihre Gestalt und ihre Größe gar nicht und werden auch nicht rissig. Beim Übergießen mit Wasser verschwindet die dunkelblaue Farbe sofort und das entfärbte Pulver geht fast völlig in Lösung. Ungelöst bleibt nur eine geringe Menge organischer Substanz in Gestalt brauner Klümpchen und Flocken; manchmal scheiden sich auch kleine, bräunliche Öltropfen ab, die schwerer als Wasser sind. Daß dies tatsächlich organische Substanz ist, erkennt man daran, daß das blaue Pulver beim Erhitzen zunächst gelblich-weiß, dann aber schnell schwarz wird. Die Menge dieser organischen Substanz ist nur gering,

denn der Hauptbestandteil des blauen Pulvers ist Bromnatrium. Zur Bestimmung des letzteren wurde die von der braunen, organischen Substanz abfiltrierte, klare, wässrige Lösung mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silbernitrat gefällt. Zwei in gleicher Weise bereitete Proben des blauen Pulvers enthielten 98,3 % bzw. 91,3 % NaBr. Diese großen Differenzen scheinen ihren Hauptgrund in der Anwesenheit wechselnder Mengen organischer Substanzen zu haben.

Herr Prof. Krafft machte mich freundlichst darauf aufmerksam, daß er[1]) und früher schon mehrere andere Chemiker die Vermutung ausgesprochen haben, daß das Halogennatrium in diesen und ähnlichen Fällen durch organische Natriumverbindungen gefärbt sei. Hiermit würde übereinstimmen, daß trotz 7- bis 10-maligen Ausschüttelns mit Äther dem blauen Salze seine organischen Bestandteile nicht oder nur unvollständig entzogen wurden. Trotzdem möchte ich die Vermutung, daß die blaue Farbe des Salzes einen anderen Grund habe, nicht ganz von der Hand weisen. Kann man nicht das blaue Bromnatrium mit dem bekannten blauen Steinsalz in Parallele stellen? Das heißt also: könnte nicht vielleicht die blaue Farbe des Bromnatriums von kleinen Mengen fein verteilten metallischen Natriums oder von Natriumsubbromid, Na_2Br, herrühren? Die Menge des „färbenden" Natriums bzw. der färbenden Natriumverbindung ist nur sehr gering. Die wässrige Lösung des blauen Bromnatriums reagiert schwach alkalisch. Durch Titration wurde z. B. bestimmt, daß in der bereits erwähnten Salzprobe, welche 91,3 % NaBr enthielt, auf 1000 Moleküle Bromnatrium etwa 6—7 Atome „färbendes" Natrium kommen, während in einer anderen Salzprobe, die aus Natrium mit Bromäthyl und Brombenzol gewonnen worden war, auf 1000 Moleküle Bromnatrium 12—13 Atome „färbendes" Natrium kommen. Rechnet man diese Zahlen auf Gewichtsprozente um, so sieht man, daß diese sehr dunkelblau gefärbten Salzproben nur etwa 0,1 bis 0,3 Gewichtsprozente „färbendes" Natrium enthalten.

Nimmt man an, daß die alkalische Reaktion der wässrigen Lösung etwa auf die Anwesenheit des immer noch hypothetischen

---

[1]) F. Krafft und J. Göttig, Ber. 21, 3187 (1888).

Phenylnatriums, $C_6H_5.Na$, in dem blauen Salze zurückzuführen sei[1]), so ergibt sich aus den Titrationen, daß in dem blauen Salze nur ca. 0,4 bis 1,3% C_6H_5Na enthalten ist. Es verbleibt also auch bei dieser Annahme noch ein in einzelnen Fällen recht großes ungedecktes Defizit[2]), welches wohl nur durch die Annahme gedeutet werden kann, daß das blaue Salz trotz des häufigen Auswaschens mit Äther noch irgendwelche organische Substanzen enthielt, von denen zunächst noch unbekannt ist, ob sie wesentliche Bestandteile des blauen Salzes sind oder nicht.

Daß das oben vermutungsweise bereits erwähnte Phenylnatrium bei der Fittigschen Synthese als Zwischenprodukt anzunehmen ist, dafür sprechen mehrere Gründe.[3]) Die Formulierung:

I. $C_6H_5.Br + 2Na = C_6H_5.Na + NaBr,$
II. $C_6H_5.Na + Br.C_6H_5 = C_6H_5.C_6H_5 + NaBr,$

ist meines Erachtens a priori mindestens ebenso plausibel, wie die bisher allgemein übliche Bruttogleichung:

$$2C_6H_5.Br + 2Na = C_6H_5.C_6H_5 + 2NaBr.$$

Ferner hat Kekulé nachgewiesen[4]), daß Natrium und Brombenzol in ätherischer oder benzolischer Lösung bei Wasserbadtemperatur mit Kohlendioxyd benzoësaures Natrium liefert. Es ist bemerkenswert, daß auch bei dieser Reaktion das Natrium sich mit dunkelblauen Krusten, und nicht mit weißem Bromnatrium überzieht. Eine einleuchtende Deutung dieser Benzoësäurebildung ist ohne die Annahme der intermediären Bildung von Phenylnatrium doch wohl kaum möglich. Zugunsten dieser Annahme spricht ferner noch die Tatsache, daß bei der Aufarbeitung neben benzoësaurem Natrium und Diphenyl wahrscheinlich Benzophenon und noch ein drittes Produkt aufgefunden wurde, in welchem Kekulé[5]) Benzoësäurephenylester, $C_6H_5.CO.O.C_6H_5$, vermutete. Die Bildung des Benzo-

---

[1]) $C_6H_5.Na + H_2O = C_6H_6 + NaOH.$

[2]) In dem oben erwähnten Falle z. B.: $100 - [91{,}3 + 0{,}4] = 8{,}3\,\%$.

[3]) Auch Krafft nimmt bei einer ähnlichen Reaktion ein Natriumalkyl als Zwischenprodukt an (Ber. 21, 3187 [1888]).

[4]) Kekulé, Ann. Chem. 137, 178 (1866).

[5]) Kekulé, Ann. Chem. 137, 181 (1866).

phenons unter diesen Umständen ist recht einfach zu deuten. G. Schroeter[1]) und R. Meyer und K. Tögel[2]) haben festgestellt, daß beim schnellen Einleiten von Kohlendioxyd in eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid bei mangelhafter Kühlung neben benzoësaurem Brommagnesium Benzophenon und Triphenylcarbinol (bzw. deren Brommagnesiumverbindungen) und Triphenylmethan (durch Reduktion aus Triphenylcarbinol) entstehen[3]) infolge sekundärer Einwirkung des überschüssigen Phenylmagnesiumbromids auf das primär gebildete benzoësaure Brommagnesium:

$$C_6H_5.CO.OMg.Br + C_6H_5.Mg.Br = (C_6H_5)_2:C:(OMgBr)_2,$$
$$(C_6H_5)_2:C:(OMgBr)_2 + C_6H_5.Mg.Br = (C_6H_5)_3:C.OMgBr + (BrMg)_2O.$$

Ganz ähnlich wird wohl auch der Reaktionsverlauf bei dem Kekuléschen Versuch gewesen sein. Ob der vermeintliche Benzoësäurephenylester vielleicht Triphenylcarbinol oder Triphenylmethan war, muß dahingestellt bleiben; zur besseren Übersicht seien die Schmelz- und Siedepunkte dieser Substanzen hier zusammengestellt:

Benzoësäurephenylester,	Schmelzp.:	71°;	Siedep.:	314°.
Triphenylmethan,	„	92°;	„	358°.
Triphenylcarbinol	„	163°;	„	über 360°.

Mit der Frage nach dem Phenylnatrium ist übrigens das Problem der auf den ersten Blick so einfach erscheinenden Fittigschen Reaktion durchaus nicht erschöpft. Weiler[4]) und andere haben wiederholt gezeigt, welch' merkwürdige und unerwartete Nebenprodukte bei dieser Reaktion oft in überraschender Menge entstehen, und wie schwierig die Deutung dieser Nebenreaktionen ist.

Die hier mitgeteilten Versuche, bei denen mich Herr Dr. Wünsch aufs beste unterstützte, betrachte ich nur als vorläufige; ich hoffe, sie später vervollständigen zu können.

---

[1]) G. Schroeter, Ber. **36**, 3005 (1903).

[2]) R. Meyer und K. Tögel, Ann. Chem. **347**, 55 (1906).

[3]) Bei vorsichtiger Versuchsausführung entsteht im wesentlichen nur benzoësaures Brommagnesium.

[4]) Weiler, Ber. **29**, 115 (1896); **32**, 1056 (1899); **33**, 334 (1901).

Über die Konstitution des Anthranils;

von

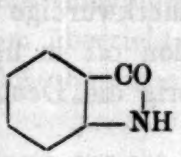
Gustav Heller.

(Sechste experimentelle Abhandlung.)

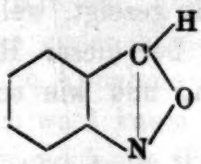
(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann in Leipzig.)

Meine vorige Abhandlung[1]) über diesen Gegenstand ist wiederum von Hrn. Bamberger nicht unwidersprochen geblieben.[2]) Seine Darlegungen sind zwar äußerst umfangreich, bringen aber bezüglich der eigentlichen Streitpunkte nur wenig beachtenswertes Material; sie bewegen sich ferner nicht mehr auf dem Boden einer rein sachlichen Diskussion, sondern sind durchflochten von persönlichen Angriffen. Hierauf einzugehen, hätte ich keine Veranlassung, wenn der experimentelle Teil nicht auch Irrtümer enthielte, deren Richtigstellung ich mich im Interesse der Sache nicht entziehen kann.

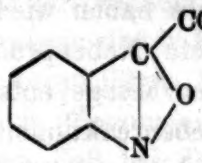
Bekanntlich verteidige ich für das Anthranil das Symbol I, während Herr Bamberger die isomere Formel II annimmt.



I



II



III

Ich hatte nun darauf hingewiesen (a. a. O. S. 161 und S. 168), daß es nicht gelingt, aus der Anthroxansäure (III) durch Kohlendioxydabspaltung Anthranil zu gewinnen, was doch der Fall sein sollte, wenn die Anthroxansäure die Carbonsäure des Anthranils ist, wie es die Formel nach Bamberger ausdrückt. Hr. Bamberger zieht nun einerseits die Isoxazolliteratur heran und findet, daß auch bei den dorthin gehörigen Verbindungen die Carbonsäuren nur schwierig Kohlen-

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 145. [2]) Ber. 42, 1647.

säure abspalten oder tiefgehende Zersetzung erleiden. Der Vergleich hinkt insofern, als wir es hier mit einem bicyklischen Molekül zu tun haben, das in der Regel größere Beständigkeit besitzt, als monocyklische Systeme, bzw. deren Alkyl- oder Arylderivate.

Es soll dann ferner die Anthroxansäure nach einem von Dr. Elger angestellten Versuche durch Erhitzen mit der 40fachen Menge Wasser auf 150° in merkbarer Weise in Anthranil und Kohlendioxyd zerfallen. Diese Tatsache erschien mir um so auffallender, als ich selbst angegeben hatte, daß die Säure beim längeren Sieden in Cumollösung (Siedepunkt 152°) zwar sich zersetzt, aber kein Anthranil bildet, ebensowenig wie unter den anderen von mir geprüften Versuchsbedingungen. Ich habe deshalb den Versuch von Elger-Bamberger verschiedentlich wiederholt und gebe nachstehend deren Resultate in Gegenüberstellung mit den meinigen.

Elger-Bamberger.	Heller.
1 g Anthroxansäure mit 40 ccm Wasser eine Stunde lang auf 150° erhitzt. Bis auf wenige braune Kristalle und etwas Harz alles mit braungelber Farbe in Lösung gegangen. Beim Öffnen entweicht Kohlensäure (Barytwasser). Deutlicher Anthranilgeruch. Dampfdestillation ergibt zunächst trübes Kondensat, das mit Quecksilberchlorid dicke, weiße Fällung gibt. Schmelzpunkt direkt 170°—174°, nach einmaliger Kristallisation aus Benzol 176°—178°; Typ von Anthranilsublimat schmilzt im gleichen Bade bei 178°, Mischung bei 176°. Die auskristallisierten Nadeln riechen beim Erwärmen mit Chlorkaliumlösung unverkennbar nach Anthranil.	Ebenso. .... Kein Anthranilgeruch, sondern aromatischer Basengeruch. Dampfdestillation gibt klares Destillat, das mit Quecksilberchlorid dicke weiße Fällung gibt. Ausbeute 0,3—0,55 g Sublimatverbindung. Schmelzpunkt unscharf; beginnt gegen 150° zu sintern. Durch häufiges Umkristallisieren aus Benzol erhält man eine in Blättern kristallisierende Doppelverbindung, welche gegen 160° gesintert ist und sich gegen 165° schwärzt. Die Mischung mit Anthranilsublimat beginnt schon gegen 130° zu sintern und sich zu zersetzen und ist bei 150° völlig schwarz.

Bei näherer Untersuchung erwies sich die Base als Anilin (!). Der Nachweis ergab sich bald, als gefunden wurde,

daß die mit Wasserdämpfen überdestillierte Base nach dem Eindampfen mit Salzsäure ein kristallisiertes Salz hinterließ, welches in Alkohol leicht löslich war, sich auf Zusatz von Äther kristallinisch abschied und den Schmelzp. 195° zeigte. Ausbeute bis 20% der angewandten Anthroxansäure.

0,0598 g Substanz gaben 5,8 ccm N bei 16° und 744 mm.
0,1397 g Substanz gaben 0,1541 g AgCl.

	Berechnet für C_6H_8NCl:	Gefunden:
N	10,81	11,06 %
Cl	27,38	27,27 „.

Mit Quecksilberchlorid bildet Anilin nach den Beobachtungen von G. André[1]) mehrere Verbindungen, von denen durch häufiges Umkristallisieren aus Benzol eine im anscheinenden Zustande der Reinheit erhalten wird.

0,2028 g Substanz gaben 7,5 ccm N bei 16° und 748 mm.

	Berechnet für $C_6H_7N.HgCl_2$:	Gefunden:
N	4,29	4,24 %.

Die Base gab ferner die Chlorkalkreaktion und konnte in Acetanilid übergeführt werden.

Um den Einwand zu beseitigen, daß es möglicherweise zwei verschiedene Anthroxansäuren gibt, wurde die nach Schillinger und Wleügel[2]) aus Anthroxanaldehyd erhaltene Säure mit dem Präparat, welches nach der von mir[3]) gefundenen leichteren Darstellungsweise erhalten war, genau verglichen. Es zeigte sich, daß nicht nur die Reaktionen der beiden Säuren, wie schon früher festgestellt war, identisch sind, sondern daß auch in den Schmelzpunkten für sich und in Mischung kein Unterschied vorhanden ist. Es sei noch bemerkt, daß derselbe von der Art des Erhitzens abhängt; bei langsamer Steigerung der Temperatur erhält man auch den von Reissert[4]) beobachteten Verflüssigungspunkt 196°.

Hr. Bamberger bemerkt zu seinem Versuche, daß er ihn nur als vorläufigen betrachte, der aber immerhin keinen Zweifel lasse, daß aus Anthroxansäure Anthranil erhalten werden könne. Gleichzeitig erlaubt er sich die unangebrachte

---

[1]) Compt. rend. 112, 995; Ber. 24, 552, Ref.
[2]) Ber. 16, 2222. [3]) Ber. 39, 2344 und 2345.
[4]) Ber. 41, 3931.

Bemerkung: „Hätte Hr. Heller die Isoxazolliteratur berücksichtigt und die Decarboxylierungsversuche etwas gründlicher ausgeführt, so würde er obige Worte vermutlich nicht niedergeschrieben haben."

Einen vorläufigen Versuch als beweiskräftig anführen, die entgegenstehenden Angaben auf Grund dieses falschen Resultates einfach umstoßen und dazu noch persönliche Angriffe, das übersteigt sicher die Grenzen einer sachlichen Diskussion.

Was nun die Bildung des Anilins anbelangt, so ist diese jedenfalls so zu erklären, daß die Anthroxansäure zunächst Kohlendioxyd abspaltet, wobei sich Anthroxan (Formel II) bildet. Dieses ist aber unter den Versuchsbedingungen nicht beständig und zeigt auch keine Neigung, sich in Anthranil (Formel I) umzulagern, nimmt aber wahrscheinlich Wasser auf unter Bildung von Anthranilsäure, die dann weiter in Anilin und Kohlensäure gespalten wird.

Diese Interpretation wäre nicht als sicher anzusehen, wenn das Anthranil sich unter denselben Bedingungen ebenso umsetzte.[1]) Bemerkenswerter Weise verhält sich dasselbe wesentlich verschieden und es ist damit, wie ich glaube, eine neue und unzweideutige Stütze für die Verschiedenheit von Anthroxan und Anthranil gegeben und damit eine Bestätigung meiner Formel. Es zeigte sich nämlich, daß das Anthranil beständiger gegen Wasser ist und keine Kohlensäure entbindet, also nicht zu Anthranilsäure hydrolysiert wird. Es erleidet vielmehr eine Kondensation, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Zunächst ergab sich, daß die Base beim einstündigen Erhitzen mit Wasser auf 150° zum größten Teile unverändert bleibt. Es wurden dann 2 g Anthranil in einem gut gereinigten Rohr mit 60 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt und $1^1/_2$ Stunden lang auf 153°—156° erhitzt. Beim Öffnen war kein Druck vorhanden. Der Röhreninhalt wurde mit verdünnter Salzsäure bis zur deutlichen Bläuung von Kongopapier versetzt und Wasserdampf durchgeleitet, welcher die unver-

[1]) Es sei nur kurz auf die eigentümliche Tatsache hingewiesen, daß Hr. Bamberger bei 150° Anthranil erhielt, andererseits in seiner letzten Abhandlung, Ber. 42, 1658, Anm. 2, sagt, daß die Base gegen Wasser bis 120° beständig ist.

änderte Base entfernte. Durch Ausschütteln mit Äther wurden 1,22 g Anthranil wiedergewonnen, dessen Sublimatverbindung sofort den richtigen Schmelzpunkt zeigte, ebenso wie die Mischprobe. Die salzsaure Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht und von neuem mit Wasserdampf behandelt, solange Quecksilberchlorid noch eine Fällung des Destillates ergab. Es zeigte sich, daß auch jetzt noch Anthranil mit überging. Das Destillat wurde wieder angesäuert und verdampft, wobei 0,01 g eines rötlichen Rückstandes blieben; derselbe war nur zum Teil in Wasser löslich und diese Lösung hinterließ nur Spuren einer kristallinischen Substanz, in der Anilin nicht nachweisbar war. Die rückständige wäßrige Schicht lieferte nach dem Filtrieren 0,38 g eines festen kristallinischen Rückstandes.

Derselbe Versuch wurde wiederholt, und es wurde $1^1/_2$ Stunden lang auf 158°—161° erhitzt. Es war ebenfalls kein Druck vorhanden. Jetzt ließen sich noch 0,55 g Anthranil abdestillieren. (Das Quecksilberdoppelsalz war rein.) Der auf salzsaures Anilin geprüfte Rückstand betrug wieder nur 0,01 g, löste sich teilweise in Wasser, gab aber schwache Chlorkalkreaktion. Der feste Rückstand betrug in diesem Falle 1,02 g und war größtenteils kristallinisch. Dieses Kondensationsprodukt kristallisierte ebenso, wie das des vorhergehenden Versuches aus Eisessig, und wurde durch dreimaliges Umlösen in gelben verwachsenen Täfelchen erhalten. Die Verbindung schmilzt bei 245°, löst sich nicht in Natronlauge, zeigt aber schwach basische Eigenschaften und soll noch näher untersucht werden.

Die Versuche beweisen zur Evidenz, daß wenigstens bei der Temperatur von 150° Anthroxan sich nicht zu Anthranil umlagert, ebensowenig wie Anthranil zu Anthroxan.

Für die Anthranilfrage ist ferner das Verhalten der Substanz gegen Salzsäure und Natriumnitrit von Interesse. Ich hatte gefunden[1]), „daß bei der Einwirkung der beiden Agentien, (es wurde 23 prozent. Säure angewandt) unterhalb — 15° eine außerordentlich labile Verbindung entsteht, welche chlorfrei ist und wahrscheinlich das Nitrosamin des Anthranils darstellt. (Die Substanz enthält ein Molekül Wasser.)“ Da es

[1]) Dies. Journ. [2] 77, 161 u. 168.

mir im wesentlichen darauf ankam, das verschiedene Verhalten von Methylanthroxan und Anthranil zu charakterisieren, wird man es mir nicht verargen, daß ich bei der äußerst mühsamen Darstellungsweise der Substanz auf eine nähere Charakterisierung nicht eingegangen bin. Hr. Bamberger hat dies in sehr eingehender Weise nachgeholt, wobei er die Substanz nicht weniger als 42 mal darstellen mußte, und er kommt zu dem Resultate, daß der Verbindung die Formel eines o-Aldehydonitrosophenylhydroxylamins zukommt. Es wird also der Ring des Anthranils bei der Reaktion gespalten.

Damit bleibt aber der Kardinalpunkt, nämlich die Verschiedenheit des Verhaltens von Anthranil und Methylanthroxan gegen Salzsäure und Nitrit bestehen. Ich hatte mich nämlich damals schon überzeugt, daß auch Methylanthroxan unter den gleichen Bedingungen im wesentlichen dieselben Reaktionsprodukte gibt, wie sie von Bamberger und Elger[1]) unter Anwendung von konzentrierter Salzsäure (der Ausdruck rauchende Säure ist in der Abhandlung nicht enthalten und wird erst jetzt von Hrn. Bamberger dahin näher präzisiert, daß er 39 prozent. Salzsäure angewandt hat) und Nitrit erhalten worden waren, nämlich Methylanthroxandichlorid (nach Bamberger Methylanthranildichlorid) und die Diazoniumverbindung des o-Aminoacetophenons.

Die verschiedene Wirkung von 39 prozent. und 23 prozent. Salzsäure auf Nitrit charakterisiert Hr. Bamberger mit den Worten, daß das erstere Gemisch als Chlorerzeuger wirkt während Salzsäure von der genannten Verdünnung mit Natriumnitrit keine quantitativ nennenswerten Mengen Chlor entwickelt. Ein Beweis für diese Behauptung wird nicht erbracht und ich war, wie schon erwähnt, durch meine Versuche genau zum gegenteiligen Schluß gelangt. Zu meinem Erstaunen sagt nun Hr. Bamberger bei der näheren Beschreibung des erwähnten Umwandlungsproduktes des Anthranils: „in völlig gleichartiger Weise verwandelt sich, wie man durch einen analogen Reagensglasversuch zeigen kann, Jz-Methylanthranil (Methylanthroxan) unter Einwirkung von salpetriger Säure in o-Acetonitrosophenylhydroxylamin und o-Acetophenyldiazoniumchlorid. Auch hier läßt sich, wie beim Anthranil-

[1]) Ber. 36, 1621.

versuch sehr schön beobachten, daß die wäßrige aus der braunen ätherischen Ferrisalzlösung mittels Natronlauge hergestellte Schicht, nachdem sie unter Eiskühlung angesäuert ist, im ersten Augenblick nicht oder fast nicht, nach wenigen Minuten sehr intensiv mit α-Naphtolat kuppelt."

Ich habe es selbstverständlich bei einem Reagensglasversuch nicht bewenden lassen, sondern die Reaktion quantitativ durchgeführt. Bamberger und Elger hatten aus 2,6 g Methylanthranil, 30 ccm konzentrierter Salzsäure und 1,4 g Natriumnitrit 1,5 g Dichlorid und 2,2 g β-Naphtolazofarbstoff erhalten. Den Versuch habe ich mit 1,3 g Base, 16 g 23 prozent. Salzsäure und 0,7 g Natriumnitrit verschiedene Male wiederholt. Das gut gepulverte Nitrit wurde bei sorgfältiger Kühlung langsam zugegeben, wobei sich das Reaktionsprodukt nicht kristallinisch, sondern als gelbes Harz abschied, welches erst beim Verreiben allmählich kristallinisch wurde. Das mit Salzsäure und Wasser gewaschene Produkt wog nach dem Trocknen 0,72—0,75 g und dunkelte beim Stehen etwas nach. Durch Extraktion mit Ligroin wurden daraus 0,35 g Dichlorid vom nahezu richtigen Schmelzpunkt erhalten, welches noch etwas gefärbt war. Reiner und farblos erhält man die Substanz unter sehr geringem Verluste (0,02 g), wenn man das Rohprodukt mit wenig kaltem Alkohol verreibt. (Bei Anwendung von 39 prozent. Salzsäure ist das Präparat schon nach dem Waschen mit Wasser farblos.) Das wäßrige Filtrat wurde mit β-Naphtol gekuppelt und es wurden im Durchschnitt 0,75 g Farbstoff erhalten. Auch dieser ist nicht so rein, wie der bei Anwendung der konzentrierten Säure erhaltene. Nach zweimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt noch 1 Grad unter dem angegebenen und dem des Vergleichspräparates, und die Kristalle zeigten zwar gleiches Aussehen, aber geringe Nuancenverschiedenheit. Die Mischprobe wies aber keinen Unterschied auf. Auf gleiche Substanzmengen (2,6 g) bezogen, wurden also an Dichlorid 1,5 g bei Anwendung von 39 prozent. Säure und 0,7 g bei 23 prozent. Säure erhalten, sowie 2,2 g gegen 1,5 g Farbstoff. Es ist mir aber nicht gelungen, bei den Nebenprodukten die von Hrn. Bamberger angegebenen Reaktionen für einen Nitrosohydroxylaminkörper aufzufinden. So wurde unter anderem das rohe Dichlorid mit verdünnter

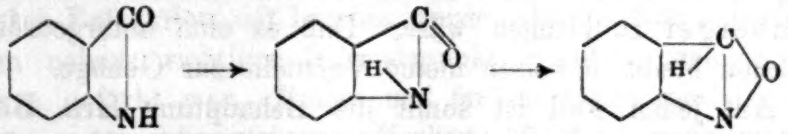
gekühlter Natronlauge geschüttelt und das Filtrat mit Salzsäure vorsichtig angesäuert; es schied sich aber nichts ab. Ferner wurde das Rohprodukt mit gekühltem Alkohol verrieben und das Filtrat mit Wasser versetzt. Eine Probe dieses Niederschlages wurde mit Äther geschüttelt und mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, worauf die Gelbfärbung des Äthers nicht wesentlich zunahm. Die ätherische Schicht, welche also das Eisensalz der Nitrosoverbindung enthalten sollte, schied auf Zugabe von Natronlauge kein Ferrihydroxyd ab. Die erhaltenen Ausbeuten an Dichlorid und Farbstoff beweisen, daß die Halogenkonzentration der Reaktionsflüssigkeit selbstverständlich von Einfluß ist, doch zeigt der Versuch auch vielleicht, daß der Anthroxanring gegen starke Salzsäure an Beweglichkeit verliert und stabiler wird, wie sich aus der größeren Menge Dichlorid ergibt. Möglicherweise besteht also bei Anwendung von 23 prozent. Säure auch die Neigung, den Ring in der Weise zu öffnen, daß die Nitrosophenylhydroxylaminverbindung entsteht, wofür aber der exakte Nachweis noch von Herrn Bamberger zu bringen wäre. Daß es eine untergeordnete Reaktion bleibt, beweisen meine Versuche zur Genüge.

Auf jeden Fall ist somit die Behauptung Hrn. Bambergers von der gänzlich verschiedenen Wirkung des Salzsäure-Nitritgemisches, je nach der Konzentration der Säure, eine unrichtige, und es bleibt meine Ansicht, daß der Anthranilring und der Anthroxanring sich gegen Salzsäure und Nitrit verschieden verhalten, bestehen.

Wenn man sich den Gang der von mir ausgeführten Versuche bei Anthranil (Einwirkung von 23 prozent. Salzsäure und Nitrit) und Methylanthroxan (Nacharbeiten der Vorschrift von Bamberger und Elger und Ausführung des Versuches mit 23 prozent. Salzsäure und Nitrit) vor Augen hält, wird man es verstehen, daß ich nicht auf den Gedanken kam, daß nun beim Anthranil die größere Salzsäurekonzentration einen anderen Verlauf der Reaktion herbeiführen könnte. Hier tritt, wie Bamberger und Lublin[1]) gefunden haben, ein Reaktionsprodukt auf, welches seinem Verhalten nach das niedere Homologe des Methylanthroxandichlorids ist und von den genannten

[1]) Ber. 42, 1687 u. 1703.

Autoren als Anthranildichlorid (nach meiner Nomenklatur Anthroxandichlorid) bezeichnet wird. Die Menge der erhaltenen Verbindung beträgt allerdings nur 0,6 g aus 2,3 g angewandtem Anthranil, aber die Tatsache zeigt deutlich, daß wir es hier mit einer neuen Erscheinung zu tun haben, welche für die Formulierung des Anthranils von Wichtigkeit ist. Die Erklärung des Vorganges ergibt sich nach meiner Auffassung ungezwungen aus dem Vorhergehenden. Da sich gezeigt hat, daß der Anthroxanring durch rauchende Salzsäure in gewissem Sinne gefestigt wird, wie sich aus den glatteren Reaktionen ergibt, so ist es zu begreifen, daß die rauchende Säure auch den Anthranilring zum Anthroxanmolekül umformen kann, wenn sich Gelegenheit bietet, ein beständiges Derivat dieses Ringes zu bilden, oder eine andere begünstigte Reaktion erfolgen kann. Der Vorgang läßt sich auch an der Formel leicht verständlich machen, wenn man annimmt, daß durch die konzentrierte Säure eine Fixierung von Wasserstoff und Sauerstoff an bestimmter Stelle und darauffolgender Bindungswechsel stattfindet.



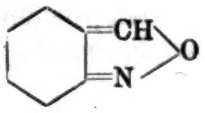
23 prozent. Salzsäure ist noch nicht imstande, diese Umlagerung in einigermaßen nennenswertem Grade herbeizuführen.

Meine Auffassung über die Konstitution des Anthranils nähert sich infolge dieser Tatsache der zuerst von O. Schmidt[1]) ausgesprochenen, daß eine Art von Tautomerie vorliegt. Die Umlagerung in die tautomere Form erfolgt aber anscheinend sehr schwierig, bisher nur in diesem Falle, und sie hat keine Geltung für das freie Anthranil, das nicht etwa in zwei desmotropen Formen existiert, denn die aus der Lösung von Anthranil in rauchender Salzsäure isolierte Base zeigt wieder die ursprünglichen Eigenschaften. Der Vergleich soll noch genau durchgeführt werden.

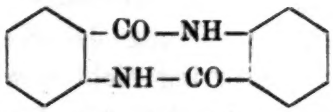
Ich muß zum Schluß nochmals mein Befremden ausdrücken über den scharfen Ton, den Hr. Bamberger in seiner letzten Publikation angeschlagen hat. Wie wenig angebracht dieser Ton ist, zeigen die vorhergehenden Ausführungen.

[1]) Ber. 36, 2467, Anm. 2.

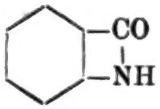
Bezüglich der Konstitutionsformel des Anthranils haben neuerdings auch Schroeter und Eisleb[1]) ihre Ansicht geäußert und die Gründe angeführt, welche die Veranlassung zur Annahme der Formel



gewesen sind. Bemerkenswert ist namentlich, daß es den genannten Forschern gelungen ist, ein Dianthranilid zu erhalten, dem sie das Symbol



zuerteilen. Diese Verbindung besitzt nun Phenolcharakter und verhält sich also ähnlich wie die Cyanursäure, von der Hantzsch nachgewiesen hat, daß in ihr auch Tautomerie der Gruppierung —CO—NH— und —COH=N— vorliegt. Infolgedessen, schließen sie, sollte man auch bei einem Anthranil der Formel

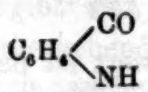


Alkalilöslichkeit erwarten.

Darauf läßt sich erwidern, daß das Anthranil gewissermaßen eine singuläre Erscheinung ist, dessen Laktamring infolge der Viergliedrigkeit eine gewisse Spannung besitzt, aber andererseits doch eine große Stabilität (wobei der Einfluß des schwereren Benzolringes wahrscheinlich nicht gering zu achten ist; beim Doppelmolekül ist derselbe vielleicht kompensiert), die sich auch in einer festeren Fixierung des Wasserstoffatomes äußert. Die vorher erwähnte Bildung des Anthroxandichlorids zeigt, daß eine Umformung zwar möglich ist, aber dann in anderem Sinne erfolgt. Übrigens ist selbst bei Verbindungen mit fünfgliedrigem Ring, also im allgemeinen größerer Beweglichkeit, doch die Wanderung des Wasserstoffatoms der Gruppe —CO—NH— in manchen Fällen sehr behindert. So löst sich z. B. das β-Hydrazon des Isatins kaum in Alkali und

[1]) Ann. Chem. 367, 159.

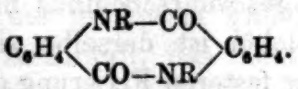
auch das Monobenzoyldioxindol[1]) wird davon nur schwierig aufgenommen. Ich möchte für das Verständnis der Formel und Bildungsweise des Anthranils nochmals darauf hinweisen, daß für das Zustandekommen des Moleküls nicht die Analogie der Reduktion von o-Nitroacetophenon und o-Nitrobenzaldehyd ausschlaggebend ist, sondern die Tendenz zur Bildung der Gruppe



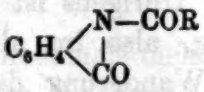
die bei den Fünferringen ja in zahlreichen Fällen bekannt ist (vgl. meine Darlegung an früherer Stelle[2])), aber auch für den Sechserring gilt (vgl. die Bildung des Ketohydrochinaldins[3])), und deshalb für den Viererring nicht unwahrscheinlich ist.

Auch der Annahme der Angeli-Angelicoschen Metoxazonformel für die Acylanthranile möchte ich mich noch nicht anschließen. Schröter und Eisleb[4]) führen an, daß alle N-Carboxylanthranilsäuren, welche die Möglichkeit haben, in der desmotropen Imidohydrinformel zu reagieren,

monomolekulare innere Anhydride geben, welche wieder leicht zu den Ausgangssäuren aufgespalten werden können, während N-Anthranilsäurederivate mit solchen negativen Substituenten, bei denen die Bildung einer desmotropen Form nicht begünstigt oder möglich ist, dimolekulare Anhydride von großer Beständigkeit geben:



Sie sagen, dieser Unterschied sei nicht begreiflich, wenn man den Acylanthranilen die Formel



---

[1]) Ber. 37, 947; 39, 2338.
[2]) Dies. Journ. [2] 77, 154.
[3]) G. Heller u. A. Sourlis, Ber. 41, 2692 ff.
[4]) Ann. Chem. 367, 124.

gibt. Beide Gruppen von Anthranilsäurederivaten müßten sich dann bei der Anhydridbildung gleich verhalten. Diese Argumentation scheint mir nicht plausibel zu sein. Ich schließe vielmehr so, daß die Bildung der Dianthranilide stattfindet, wenn die Möglichkeit zur Bildung der einfachen Acylanthranile durch den eingetretenen Substituenten unmöglich gemacht wird.

Bedenkt man ferner, daß Anthranil nicht nur durch Erhitzen mit Benzoylchlorid quantitativ in Benzoylanthranil[1]) übergeführt wird, sondern auch in Pyridinlösung[2]) zu einem beachtenswerten Prozentsatz benzoyliert wird, wobei die Schwierigkeit der Acylierung durch die benachbarte Ketongruppe verursacht wird[3]), zieht man ferner in Betracht, daß in der Pyridinlösung gar keine Neigung zur Öffnung des Anthranilringes besteht, da selbst die Anthranilsäure in jenem Reagens leicht in Benzoylanthranil übergeführt werden kann[4]) (würde der Anthranilring geöffnet unter Bildung von Anthranilsäure, so müßte die Ausbeute von Benzoylanthranil aus Anthranil natürlich derjenigen von Benzoylanthranil aus Anthranilsäure entsprechen, die aber bedeutend größer ist), so wird man zu der Ansicht geführt, daß kein zwingender Grund vorliegt, von der älteren Auffassung, die auch den Acylanthranilen den viergliedrigen Ring erteilt, abzuweichen.

---

[1]) Ber. 36, 2766.
[2]) Dies. Journ. [2] 77, 153, Anm. 2.
[3]) Ber. 36, 2762.
[4]) Ann. Chem. 324, 134.

Über die Einwirkung von Zinkstaub auf Tannin;

von

Leo F. Iljin.

Die Untersuchungen Waldens[1]) über das elektrische Leitvermögen wäßriger Tanninlösungen einerseits und die negativen Resultate, welche von mir bei der Bestimmung von Carboxylgruppen im Tannin[2]) erhalten wurden andererseits, erlaubten den Schluß, daß im Molekül des Tannins Carboxylgruppen überhaupt nicht vorhanden sind, sondern daß der von mir beobachteten Eigenschaft des Tannins zufolge, mit Phenylhydrazin Verbindungen einzugehen, auf die Gegenwart von Carbonylgruppen im Molekül des Tannins geschlossen werden kann.

Um der Frage über die Eigenschaft des Tannins näher zu treten, untersuchte ich die Reduktionsprodukte, welche bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Tannin entstehen, wobei es mir gelang, ein interessantes Produkt zu isolieren, als ich genanntes Reagens auf eine wäßrige Tanninlösung einwirken ließ.

Der Versuch wurde unter folgenden Bedingungen ausgeführt: 100 g Tannin wurden in 1 Liter Wasser gelöst, 100 g Zinkstaub hinzugegeben und die Mischung 15 bis 20 Stunden lang gekocht. Beim Abkühlen der Mischung schied sich in reichlicher Menge ein graubrauner flockiger Niederschlag aus, der nach dem Sammeln auf einem Filter mit Wasser gewaschen wurde. Das vom Niederschlag befreite Filtrat färbte sich mit Eisenchlorid äußerst schwach bläulich und hinterließ beim Verdampfen eine geringe Menge eines dunkelbraunen Rückstandes. Der noch feuchte Niederschlag wurde mit Wasser angerührt und zur Mischung unter häufigem Umrühren in kleinen Portionen verdünnte Schwefelsäure so lange hinzugegeben, bis der Niederschlag in Lösung ging. Die erhaltene Flüssigkeit, welche hellbraun gefärbt war,

[1]) Ber. 31, 3167. [2]) Ber. 42, 1735.

wurde alsdann mit einem gleichen Volumen Äther geschüttelt, wobei sich in der Ruhe drei Schichten bildeten: eine obere strohgelbe Ätherschicht, eine hellbraune sirupöse Mittelschicht und eine untere wäßrige Lösung. Die Ätherlösung wurde abgeschieden und die rückständige Mischung so lange mit neuen Äthermengen geschüttelt, bis der Äther keine färbenden Substanzen aufnahm. Die vereinigten Ätherauszüge lieferten nach dem Verdampfen im Vakuum 30 g einer hellbraunen kristallinischen Substanz. Nach sechsmaliger Umkristallisation dieses Produktes aus heißem Wasser gelang es, eine Fraktion zu erhalten, die als Gallussäure, den bei der Verbrennung erhaltenen Daten als auch ihren Reaktionen nach, angesprochen werden kann. Es wurden für die bei 100° getrocknete Verbindung folgende Werte erhalten.

0,2416 g Substanz gaben 0,3993 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_6O_5$:	Gefunden:
C = 49,39	49,97 %
H = 3,55	3,54 „ .

Die oben erwähnte sirupöse Mittelschicht wurde abgetrennt und mit dem gleichen Volumen Essigäther geschüttelt, hierbei abgeschiedenes Wasser entfernt und die dunkelbraun gefärbte Essigätherlösung im Vakuum bei mäßiger Erwärmung eingedampft. Es wurden ungefähr 35 g eines amorphen voluminösen Pulvers erhalten, das, seinem Äußeren nach, Ähnlichkeit mit dem Tannin zeigte. Um dem Produkte hartnäckig anhaftenden Essigäther zu entziehen, wurde es in Alkohol gelöst und diese Lösung im Vakuum unter schwacher Erwärmung eingedampft. Die auf die beschriebene Weise erhaltene Verbindung zeigte ein eigentümliches Verhalten zu Wasser: wurde nämlich ein Teil des Rohproduktes mit 15 Teilen Wasser geschüttelt, so löste sich die Substanz leicht und schnell zu einer hellgelben braunen klaren Flüssigkeit; jedoch nach einigen Minuten trat eine Opalescenz der Lösung ein, sie wurde dickflüssig, um endlich zu gelatinieren. In diesem Zustande erinnerte die Lösung ihrem Aussehen nach an eine gelatinierte Leimlösung. Es mußte aber die erstarrte Flüssigkeit schwach erwärmt werden, um abermals Lösung zu erreichen, die beim Erkalten die ursprüngliche Gestalt wiederum annahm. Wurde jedoch eine derartige heiße Lösung

schnell auf 0° abgekühlt, so wurde an Stelle einer gelatinierten Lösung die Ausscheidung fast weißer voluminöser Flocken beobachtet, die sich als dichter Niederschlag auf den Boden des Gefäßes absetzten.

Die Abscheidung derartiger Flocken konnte auch bei gewöhnlicher Temperatur dadurch hervorgerufen werden, daß eine heiße Lösung der Substanz bis zum völligen Erkalten gerührt oder geschüttelt wurde.

Anfänglich war ich geneigt anzunehmen, eine von Nierenstein[1]) Leukotannin genannte Verbindung unter den Händen zu haben, jedoch die weitere Untersuchung dieser Substanz belehrte mich eines anderen.

Die Gesamtmenge des erhaltenen Rohproduktes wurde zur weiteren Reinigung in zwei Teile geteilt: der eine Teil wurde einigemal aus einer wäßrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden, während der andere Teil der gleichen Bearbeitung bei 0° unterzogen wurde. Beide Portionen wurden alsdann gesondert auf gehärteten Filtern gesammelt, mit Wasser von entsprechender Temperatur gewaschen, das Waschwasser sorgfältig abgesogen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. In beiden Fällen wurden poröse, leicht zerbrechliche Klumpen erhalten, wobei das der Reinigung aus einer Lösung von 0° unterworfene Präparat dunkler gefärbt war; beide Präparate waren aschefrei und gaben nach dem Trocknen bei 100° bei der Verbrennung folgende Werte.

1. Bei gewöhnlicher Temperatur gereinigte Substanz.
   0,2304 g gaben 0,4470 g CO_2 und 0,0728 g H_2O.
2. Bei 0° erhaltenes Produkt.
   0,2145 g gaben 0,4162 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.

Berechnet für $C_{56}H_{48}O_{24}$:	Gefunden: I.	II.
C = 53,14	52,91	52,91 %
H = 3,82	3,51	3,60 „ .

Um die Einheitlichkeit der isolierten Verbindung darzutun, wurden beide Fraktionen vereinigt, in Essigäther gelöst und mit Chloroform fraktioniert gefällt. Es resultierten zwei Fraktionen, von denen die erste nicht berücksichtigt wurde,

[1]) Ber. 41, 78.

während die zweite nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur fast weiße, voluminöse, zarte Flocken darstellte.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Werte.

0,2089 g derselben gaben 0,4052 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.
0,2738 g derselben gaben 0,5328 g CO_2 und 0,0866 g H_2O.

Berechnet für $C_{56}H_{48}O_{34}$:	Gefunden:	
C = 53,14	53,02	53,07 %
H = 3,82	3,54	3,51 „.

Ähnlich dem Tannin war die Substanz aktiv, jedoch das Drehungsvermögen in wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Zahlenwerten auszudrücken, mußte unterlassen werden, da bereits eine $^1/_2$ prozent. Lösung sich beim Erkalten trübte.

In 95 prozent. Alkohol gelöst, wurde folgendes Resultat erhalten.

$t = 18{,}4°$, $l = 1$, $c = 0{,}9954$, $\alpha = +0{,}24°$.

Mithin für $[\alpha]_D = +24{,}1°$.

Bei der Bestimmung der Molekulargröße der Verbindung nach der Siedepunktserhöhung, wobei Aceton als Lösungsmittel diente, wurden folgende Werte erhalten.

I. 0,58 g Substanz, in 13,88 g Aceton gelöst, gaben eine Erhöhung von 0,04°.
II. 0,969 g Substanz, in 15,43 g Aceton gelöst, gaben eine Erhöhnng von 0,065°.

	I.	II.
Mithin:	$M = 1786$	1636.

Berechnet für $C_{56}H_{48}O_{34}$: $M = 1264$.

Außer in Alkohol und Aceton ist die Substanz in Äther löslich, in Petroläther und Chloroform unlöslich. Eine verdünnte wäßrige Lösung gab folgende Reaktionen: eine gesättigte Chlornatriumlösung, sowie Lösungen von Eiweiß und Leim riefen weiße flockige Niederschläge hervor; Bleiacetat gab einen weißen, schwach gelb gefärbten Niederschlag, Eisenchlorid färbte dunkelblau, und nach einiger Zeit bildete sich ein dunkelblauer Niederschlag; Kupferacetat rief einen braungefärbten flockigen Niederschlag hervor; Kaliumbichromat bildete allmählich einen hellbraunen flockigen Niederschlag, Barythydrat färbte prachtvoll grün und nach einiger Zeit bildete sich ein grüner Niederschlag; Kalkwasser färbte schön blau und gab beim Stehen einen blauen Niederschlag; essigsaures

Baryum und Calcium gaben weiße flockige Niederschläge; durch Bromwasser trat keine Fällung ein; Silbernitratlösung wurde reduziert; aus Fehlingscher Kupferlösung wurde kein Kupferoxydul abgeschieden.

Zur weiteren Charakteristik der Substanz wurde ihr Verhalten gegen Schwefelsäure studiert. 2 g der aus Wasserlösung bei gewöhnlicher Temperatur gereinigten Substanz wurden mit 20 prozent. Schwefelsäure 12 Stunden lang im Wasserstoffstrome zum Sieden erhitzt, wobei eine intensive Braunfärbung der Lösung eintrat. Die erhaltene Flüssigkeit gab, mit Äther ausgeschüttelt, nach dem Verdunsten des letzteren ungefähr 1,2 g eines undeutlich kristallinischen graugefärbten Rückstandes, aus welchem nach wiederholter Umkristallisation eine Fraktion erhalten wurde, die ihren Reaktionen und der Analyse nach sich als Gallussäure erwies.

0,2369 g der Substanz verloren bei 100° 0,0227 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_6O_5$:	Gefunden:
H_2O = 9,57	9,87 %.

0,2008 g der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,3673 g CO_2 und 0,0657 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_6O_5.H_2O$:	Gefunden:
C = 49,39	49,51 %
H = 3,55	3,63 „.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß das vorstehend beschriebene Produkt die Fähigkeit besitzt, mit Phenylhydrazin zu reagieren; die hierbei erhaltenen Verbindungen werden zur Zeit untersucht.

St. Petersburg, Juni 1909.

Knallgaskatalyse mit kolloidalem Palladium;

von

C. Paal und Wilhelm Hartmann.

(Aus dem pharmaceutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität Erlangen.)

Daß sich der von metallischem Palladium absorbierte Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbindet, ist seit langer Zeit bekannt. Auch das nach dem Verfahren von Paal und Amberger und Paal und Gerum dargestellte feste und flüssige Sol des Palladiumwasserstoffs[1]) zerfällt unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs in Palladiumsol und Wasser. Im Anschlusse an die a. a. O. veröffentlichten Mitteilungen über die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen[2]) berichten wir nachstehend über das Verhalten des Paal-Ambergerschen, kolloidalen Palladiums gegen Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff.

Für unsere Versuche dienten drei, unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium[3]) als Schutzkolloid dargestellte Präparate von kolloidalem Palladium[4]), welche in trockenem Zustande 68,22 % (I), 67,36 % (II) und 67,0 % Pd (III) enthielten. Sie wurden in Form der flüssigen Hydrosole verwendet.

Den ersten Versuch führten wir in einer Gasbürette, alle folgenden in dem von Paal und Gerum a. a. O. beschriebenen mit einer Gasbürette verbundenen „Schüttelrohr“[5]) aus, welches durch eine Hugershoffsche Schüttelvorrichtung in schaukelnde Bewegung versetzt werden konnte. Als Sperr-, flüssigkeit in den Gasbüretten diente Quecksilber.

---

[1]) Ber. 38, 1402 (1905); 41, 805 (1908).

[2]) Ber. 38, 1406, 2414 (1905); 40, 2209 (1907); 41, 2273, 2282 (1908); 42, 1541, 1553, 2239 (1909).

[3]) Ber. 35, 2195 (1902). [4]) Ber. 37, 182 (1904).

[5]) Ber. 41, 813 (1908).

Die Menge des unter dem Einfluß des Palladiumhydrosols durch Vereinigung von je zwei Raumteilen Wasserstoff mit je 1 Raumteil Sauerstoff gebildeten Wassers in den einzelnen Zeitabschnitten ergab sich, da wir bei Zimmertemperatur arbeiteten und daher das entstandene Wasser flüssig war, aus den an den Gasbüretten abgelesenen Volumabnahmen. Das Knallgas stellten wir uns durch Mischen von gereinigtem, aus Zink und Schwefelsäure entwickeltem Wasserstoff und käuflichem Sauerstoff dar. Wir verwendeten in den ersten fünf Versuchen die Gase im Verhältnis von 2 Vol. H_2 : 1 Vol. O_2, doch wurden sie nicht im ganz genauen Verhältnis 2:1 gemischt, sondern nur annähernd, so daß, wie die Analyse der nach Abschluß der Versuche hinterbleibenden Gasreste ergab, das eine oder andere Gas in geringem Überschuß vorhanden war.

Hierbei zeigte sich, daß bei Anwesenheit von überschüssigem Wasserstoff die Wasserbildung viel rascher verläuft, wie bei normalem Knallgas, oder wenn Sauerstoff im Überschuß vorhanden ist.

Der käufliche Sauerstoff enthielt der Analyse zufolge 96,5 Vol: % O und 3,5 Vol: % N.

I. Versuch. Aus 2 Gasbüretten, deren eine Wasserstoff, die andere Sauerstoff enthielt, ließen wir in die mit Quecksilber gefüllte Versuchsbürette 40 ccm des ersteren und 20 ccm des letzteren Gases bei 17° und 733 mm Druck eintreten. Dann wurde unter Vermeidung des Luftzutritts eine Lösung von 0,088 g kolloidalem Palladium I (= 0,06 g Pd) in 10 ccm Wasser, die vor der Verwendung 3 Tage im verschlossenen Proberöhrchen gestanden hatte, eingesaugt. Hierauf wurde die Bürette annähernd horizontal gelegt und von Zeit zu Zeit die Volumabnahme abgelesen. Die Katalyse nahm folgenden Verlauf:

Zeit in Minuten:	1	2	4	7	14	15,5	18,5
Katalysiertes Knallgas in ccm:	0,8	1,3	1,6	4	5,8	6,8	7,6
Zeit in Minuten:	23,5	30	35	40	58	68	
Katalysiertes Knallgas in ccm:	8,5	11,6	12,8	13,7	15	15,8	

Von der 2. bis zur 15. und von der 25. bis zur 68. Minute wurde die liegende Bürette mit der Hand geschüttelt. Dann blieb sie über Nacht in Ruhe. Am anderen Tag waren 45,3 ccm

Knallgas (13°, 743 mm) in Wasser übergeführt worden. Es wurde dann noch während $2^3/_4$ Stunden zeitweilig geschüttelt, aber nur noch eine Volumabnahme um 0,8 ccm erzielt. Der in der Bürette noch vorhandene Gasrest von 14 ccm wurde analysiert. Er bestand aus 3,8 ccm O, 8,8 ccm H und 1,4 ccm N.

In 20 ccm des käuflichen Sauerstoffs sind 0,7 ccm N enthalten, der Rest von 0,7 ccm N mußte also neben 0,175 ccm O als Luft teils im Wasserstoff, teils an den Wänden der Gasbürette adsorbiert enthalten gewesen sein. Gegenüber dem im Gasrest noch vorhandenen Sauerstoff befand sich der Wasserstoff in geringem Überschuß (+ 1,2 ccm).

Für die folgenden Versuche wurde das Knallgas jedesmal frisch gemischt, und zwar in einem kleinen, mit ausgekochtem Wasser gefüllten Gasometer durch Einleiten von Wasserstoff und Sauerstoff im Vol.-Verhältnis 2:1, wobei die Volumina der eintretenden Gase an dem ausfließenden Wasser gemessen wurden. Wie schon eingangs erwähnt und wie auch die Analysen der nach den Versuchen verbleibenden Gasreste ergaben (s. Versuch IV und V), wird durch dieses primitive Verfahren das genaue Mischungsverhältnis 2:1 nicht erreicht.

II. Dieser und alle folgenden Versuche wurden in dem mit einer Gasbürette verbundenen Schüttelrohr ausgeführt. Es wurde vorher mit ausgekochtem Wasser gefüllt, dann das Wasser durch Knallgas verdrängt und das Gasgemisch einige Zeit lang durchgeleitet, hierauf die beiden Hähne der Schüttelröhre geschlossen und diese mit der ebenfalls Knallgas enthaltenden Gasbürette unter Vermeidung von Luftzutritt verbunden. In der Bürette diente als Sperrflüssigkeit Quecksilber. Wir ließen dann eine Lösung von 0,0733 g kolloidalem Palladium I (= 0,05 g Pd) in 10 ccm Wasser in das Schüttelrohr einsaugen, worauf auch sofort die Wasserbildung begann. Die Menge des katalysierten Knallgases wurde von Zeit zu Zeit aus der Volumabnahme in der Gasbürette ermittelt.

Zeit in Minuten:	2	3	5	7	10	15	17	23
Katal. Knallgas in ccm:	1,4	2,8	4,2	5,6	7,2	9	10,2	11,2
Zeit in Minuten:	27	32	38	43	48	51	65	
Katal. Knallgas in ccm:	15,6	19	21	23,1	25,2	29,3	35,4 (17°, 742 mm)	

Während dieser Zeit wurde fortwährend geschüttelt. Dann blieb der Apparat über Nacht in Ruhe. Am anderen Tag

waren im Verlauf von im ganzen 17 Stunden 94,2 ccm Knallgas in Wasser übergeführt worden.

III. Der Versuch wurde genau wie der vorhergehende ausgeführt. Als Katalysator dienten 0,0733 g kolloidales Palladium I (= 0,05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst.

Zeit in Minuten:	2	5	6	9	14	17	22	32
Katal. Knallgas in ccm:	0,8	3,8	4,6	6,2	8,8	12,2	16,8	27,2
Zeit in Minuten:	42	53	63	72	82	93	102	112
Katal. Knallgas in ccm:	38	46,6	55,2	64	66,1	67,9	69	70,3

(15°, 742 mm).

Bis zur 72. Minute wurde geschüttelt, dann blieb der Apparat in Ruhe, worauf, wie zu erwarten, die Wasserbildung sich beträchtlich verlangsamte.

IV. Bei diesem Versuch kam das kolloidale Palladiumpräparat II zur Anwendung, und zwar 0,0746 g (= 0,05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst.

Zeit in Minuten:	1	4	5	6	8	11	14	17
Katal. Knallgas in ccm:	0,6	2,8	3,4	3,6	6,2	7,2	8,2	9,3
Zeit in Minuten:	20	23	26	29	32	35	38	41
Katal. Knallgas in ccm:	10,3	11,2	12,1	13	13,9	14,7	15,6	16,4
Zeit in Minuten:	43	46	49	52	55	58	61	67
Katal. Knallgas in ccm:	17	17,8	18,6	19,2	19,9	20,7	21,4	23,4
Zeit in Minuten:	73	75	77	79	81	83	86	89
Katal. Knallgas in ccm:	24,2	25,6	26,6	28,2	29,2	30,4	33,4	35,9
Zeit in Minuten:	92	95	98					
Katal. Knallgas in ccm:	38	40,4	41,7	(12°, 741 mm).				

Von der 2. bis 4. und von der 6. bis 8. Minute wurde geschüttelt, dann blieb der Apparat bis zur 73. Minute in Ruhe, worauf von da ab bis zur 95. Minute wieder geschüttelt wurde. Über Nacht stand der Apparat unbewegt. Während dieser Zeit war im abgeschlossenen Schüttelrohr die Katalyse weitergegangen und daher am anderen Morgen starker, negativer Druck vorhanden. Als der eine Hahn des Schüttelrohrs unter Wasser geöffnet wurde, drang dieses sofort ein. Der noch vorhandene Gasrest betrug 36 ccm. Er bestand aus 17,9 ccm O, 11,2 ccm H und 7,9 ccm N. Die Katalyse war somit noch nicht ganz zu Ende. Das Gas enthielt gegenüber dem noch unverbrauchten Wasserstoff einen Überschuß von Sauer-

stoff der, wenn aller Wasserstoff oxydiert worden wäre, noch 12,3 ccm betragen hätte.

V. Bei diesem Versuch gelangte wie bei Nr. IV das kolloidale Palladiumppäparat III, jedoch in doppelter Menge, 0,1492 g (= 0,1 g Pd), in 10,7 ccm Wasser zur Verwendung.

Die Wasserbildung verlief mit ganz ungewöhnlicher Geschwindigkeit.

Zeit in Minuten:	6	7	10	12	15	17	23	
Katal. Knallgas in ccm:	25,8	27,4	34,8	42,2	50,6	61,2	79,4	
Zeit in Minuten:	29	32	34	37	39	42		
Katal. Knallgas in ccm:	97,8	109	121,6	136,2	143,8	158,4	(17°, 739 mm)	

Von der 3. Minute ab wurde geschüttelt. Nach der 23. Minute war der Inhalt der Gasbürette verbraucht. Sie wurde rasch von neuem gefüllt und wieder mit dem Schüttelrohr verbunden, in welchem inzwischen die Katalyse auch in der Ruhe weiter fortgeschritten war. Nach der 42. Minute war auch die 2. Füllung der Gasbürette zu Ende. Nach neuer Füllung mit Knallgas verbanden wir sie wieder mit dem Schüttelrohr und ließen nun die Wasserbildung sich im Ruhezustande vollziehen.

Wie die folgenden Ablesungen an der Bürette zeigen, ging die Katalyse auch in Ruhe mit unverminderter Schnelligkeit vor sich:

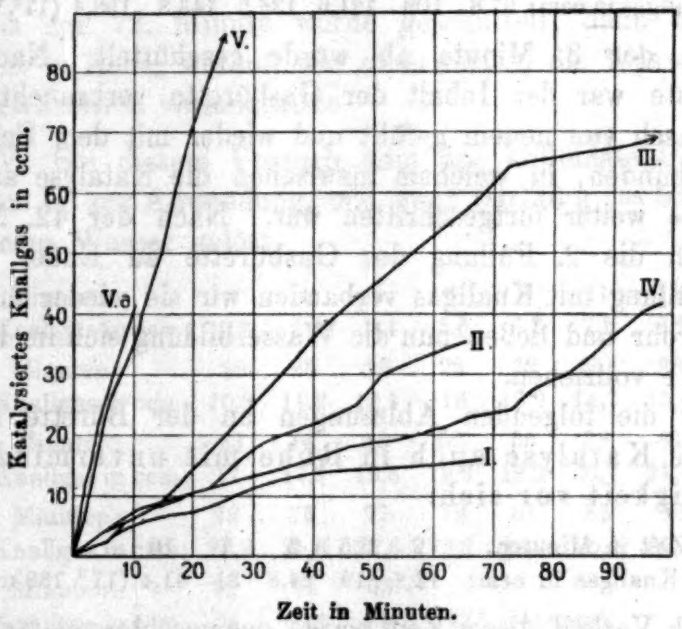
V, a. Zeit in Minuten:	2	3,5	5	7	10	
Katal. Knallgas in ccm:	12,8	19	24,8	31	41,4	(17° 739 mm)

Nach Verlauf dieser Zeit wurde das geschlossene Schüttelrohr noch $1^1/_2$ Tage lang stehen gelassen und hierauf unter Wasser geöffnet. Der noch vorhandene Gasrest betrug nur 28,6 ccm. Der Analyse zufolge bestand er aus 28 ccm Wasserstoff und 0,6 ccm Stickstoff. Es war somit der Sauerstoff vollständig verbraucht worden. Das für den Versuch verwendete Knallgas enthielt somit Wasserstoff in geringem Überschuß.

In der umstehenden Abbildung (Figur 1) ist der Verlauf der Knallgaskatalyse bei den vorstehend beschriebenen 5 Versuchen durch Kurven dargestellt.

Die Versuche I, II und III, bei denen das Palladiumpräparat I (68,22 % Pd) zur Anwendung gelangte, zeigen

hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit sehr beträchtliche Unterschiede. Am langsamsten verlief die Wasserbildung bei Versuch I in der Gasbürette. Bemerkenswert ist der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit in Versuch II und III, bei denen gleiche Mengen desselben Palladiumpräparats I einwirkten und das Schüttelrohr sich ständig in Bewegung befand. Man hätte also erwarten dürfen, daß die Katalyse in beiden Versuchen gleich schnell verlaufen würde. Tatsächlich ging aber die Wasserbildung beim dritten Versuch im Vergleich zum zweiten im Verhältnis von 3:2 bis 5,5:3 vor sich.



Figur 1.

In der Kurve III zeigt sich ferner deutlich der Einfluß des Schüttelns auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Nach der 72. Minute befand sich der Apparat in Ruhe. Dem entspricht eine bedeutende Verlangsamung der Wasserbildung, welche Verzögerung durch die sich verflachende Kurve von der 72. bis 93. Minute angezeigt wird.

Besonders auffallend ist der Unterschied im Verlauf der Knallgas-Katalyse in den Versuchen IV und V, bei denen das Palladiumpräparat III (67,0 % Pd) benützt wurde.

In Versuch IV blieb der Apparat bis zur 73. Minute in Ruhe, mit Ausnahme der Zeit zwischen der 1. bis 4. und 6. bis

8. Minute, wo geschüttelt wurde und Beschleunigung der Katalyse stattfand, die sich jedesmal durch steileren Anstieg der Kurve zu erkennen gibt. Regelmäßig trat dann der steilere Anstieg auf nach der 73. bis zur 95. Minute, innerhalb welcher Zeit das Schüttelrohr bewegt wurde. Außergewöhnlich rasch verlief die Wasserbildung in Versuch V und seiner unmittelbaren Fortsetzung V a, bei welchem die doppelte Menge des Palladiumpräparats I wie in Versuch IV zur Wirkung gelangte.

In der Figur 1 ist der Verlauf der Katalyse durch die Kurven V und V a veranschaulicht. Letztere Kurve bildet die Fortsetzung der ersteren, sie wurde in der Abbildung nur der Raumersparnis halber im Ordinaten-Schnittpunkt angesetzt. Beide Kurven verlaufen fast parallel, und obwohl im Gegensatz zu V in V a nicht geschüttelt wurde, zeigt letztere Kurve einen noch etwas steileren Anstieg. Der außerordentliche Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten während der ersten 10 Minuten zwischen V bzw. V a einerseits und IV andererseits läßt sich nicht allein durch die verschiedenen Mengen des Katalysators, in IV 0,05 g Pd, in V und V a 0,1 g Pd, erklären, denn die Reaktionsgeschwindigkeit in Versuch V ist, auf die ersten 10 Minuten bezogen, fünfmal größer wie bei Versuch IV und in V a sechsmal so groß. Wir kamen daher auf die Vermutung, daß ein Unterschied im Mischungsverhältnis von Wasserstoff und Sauerstoff die Ursache der so sehr verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten sein könnte. In Versuch IV war, wie die Analyse des Gasrestes ergeben hatte, der Sauerstoff, in Versuch V dagegen der Wasserstoff in geringem Überschuß vorhanden.

Die nachfolgenden, zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche bestätigten unsere Vermutung.

VI. Versuch mit Sauerstoffüberschuß. Um die Wirkung eines stetig zunehmenden Sauerstoffüberschusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Knallgaskatalyse kennen zu lernen, wurden Schüttelrohr und Gasbürette mit einer aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff bestehenden Knallgasmischung gefüllt. Die Mischung der beiden Gase geschah

in der bei Versuch II angegebenen Art. Hierauf wurde eine Lösung von 0,149 g des kolloidalen Palladiumpräparats II mit 67,36 % Pd (= 0,1 g Pd) in 14 ccm Wasser in das Schüttelrohr eingesaugt und der Verlauf der Katalyse des normalen Knallgases bestimmt:

Zeit in Minuten:	6	11	16	21	26	31	36	41	46
Katalys. Knallgas in ccm:	3	6,4	10,6	13,4	15,2	18,4	20,2	23	25,4

(11°, 738 mm).

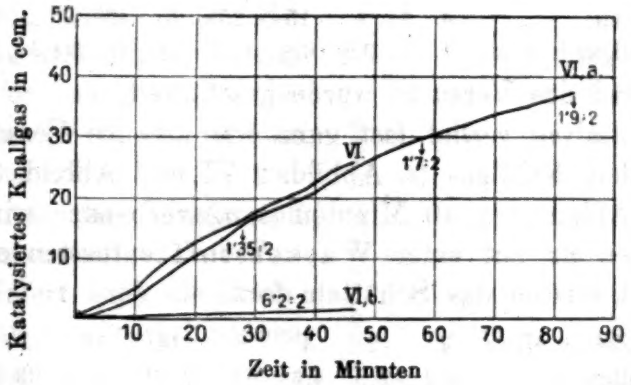
Während des Versuchs war fortwährend geschüttelt worden. Hierauf wurde sofort an Stelle der mit Knallgas gefüllten Gasbürette eine solche mit Sauerstoff an das Schüttelrohr angeschlossen und weiter geschüttelt. Die Ablesungen an der Bürette ergaben folgendes Resultat:

Zeit in Minuten:	5	10	13	18	23	28	38
Katalys. Knallgas in ccm:	1,2	2,8	6	9,2	12,8	16,7	20,1
Vol.-Verhältnis von O:H	1:2					1,35:2	
Zeit in Minuten:	48	58	68	78	83		
Katalys. Knallgas in ccm:	25,4	30	33	36	37,2	(11°, 738 mm)	
Vol.-Verhältnis von O:H		1,7:2			1,9:2		

Aus der Volumabnahme in der Sauerstoff-Bürette ergab sich die Menge des in das Schüttelrohr eintretenden Sauerstoffs, und daraus ließ sich, da der Rauminhalt der Schüttelröhre (175 ccm) und das Volumen der kolloidalen Pd-Lösung (14 ccm) bekannt waren, das jeweilige Volumverhältnis von O:H berechnen. Die Volumabnahme in der Gasbürette entspricht zugleich der in den einzelnen Zeitabschnitten in Wasser verwandelten Knallgasmenge. Ein Diffundieren des Wasserstoffs in die Sauerstoffbürette kam nicht in Betracht, da nur während der Ablesung die Kommunikation zwischen Schüttelrohr und Gasbürette durch Öffnen des einen Hahns der Schüttelröhre und der Hähne der Gasbürette hergestellt, dann aber sofort die Hähne wieder zugedreht wurden.

In der obigen Zusammenstellung der Ablesungen ist das Mischungsverhältnis der beiden Gase nach der 28., 58. und 83. Minute angeführt. Ein auffallender Einfluß des zunehmenden Sauerstoffgehalts in der Knallgasmischung auf den Verlauf der Katalyse im Vergleich zu der des normalen Knallgases ist nicht wahrzunehmen (siehe auch Abbildung 2, VI und VIa).

Nach der 83. Minute wurde der Apparat über Nacht in Ruhe gesetzt. Am anderen Tag waren weitere 41,6 ccm Knallgas in Wasser verwandelt worden, die durch ebensoviel Sauerstoff ersetzt wurden. Nach weiteren 24 Stunden der Ruhe gingen noch 23,6 ccm Knallgas in Wasser über, an deren Stelle das gleiche Volumen Sauerstoff trat, so daß im ganzen 102 ccm Knallgas im Schüttelrohr verschwanden und durch Sauerstoff ersetzt worden waren. Von dem ursprünglichen normalen Knallgas waren nur mehr 58,6 ccm vorhanden. Das Verhältnis von O:H war nun 6,2:2.



Figur 2.

Wir setzten wieder den Schüttelapparat in Bewegung. Die Katalyse verlief äußerst langsam. Nach 15 Minuten waren 0,6 ccm und nach 45 Minuten 1,9 ccm Knallgas verschwunden (VI, b, siehe auch Abbildung 2). Sauerstoff im Verhältnis von 6 Vol. zu 2 Vol. H verlangsamt also die Bildung von Wasser aus Knallgas unter dem Einfluß des kolloidalen Palladiums in hohem Maße, und zwar im Vergleich zur Geschwindigkeit der Wasserbildung aus normalem Knallgas unter sonst gleichen Versuchsbedingungen um das ungefähr zwölffache.

VII. Der Versuch mit Wasserstoffüberschuß wurde wie der vorstehende in demselben Schüttelrohr und mit der im Versuch VI verwendeten Palladiumlösung, jedoch mit für den Versuch frisch bereiteter Knallgasmischung (2:1) ausgeführt. Nachdem der Gang der Katalyse am normalen Knallgas festgestellt worden war, wurde statt der mit Knallgas

gefüllten Gasbürette eine Wasserstoff enthaltende mit dem Schüttelrohr verbunden, in welchem sich normales Knallgas befand.

Nach Beendigung des Versuchs VI, b (s. oben) war die Palladiumlösung aus dem Schüttelrohr entfernt und, um Verlust zu vermeiden, mit wenig Wasser nachgespült worden. Das flüssige Sol erfuhr dadurch eine geringe Volumvermehrung, von 19 ccm auf 16,4 ccm. Nachdem Schüttelrohr und Gasbürette neuerdings mit Knallgas gefüllt und miteinander verbunden waren, ließen wir das Palladiumsol in das Schüttelrohr einsaugen.

Zeit in Minuten:	4	6	9	15	25	30	40	
Katalys. Knallgas in ccm:	1	2	3,8	6,8	11,2	13	20	(14,5°, 731 mm)

Während des Versuchs wurde geschüttelt.

Die Katalyse verlief fast ganz wie die des Versuchs VI mit normalem Knallgas (s. Abbild. 2 VI und Abbild. 3, VII).

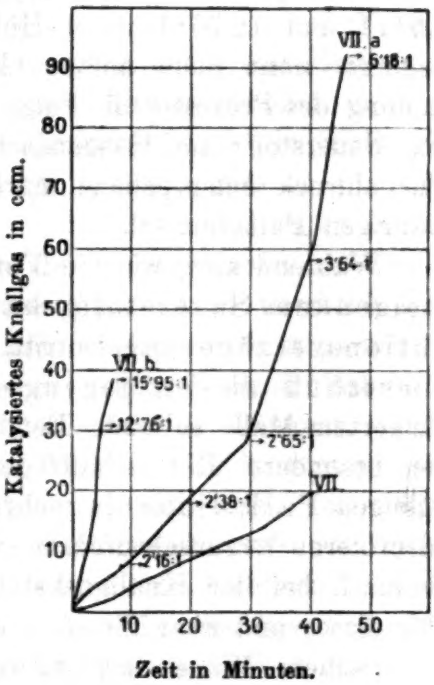
Nach Ablauf von 40 Minuten (s. o.) verbanden wir sofort das Schüttelrohr mit einer Wasserstoff enthaltenden Gasbürette und setzten das Schütteln fort.

VII, a u. b. Zeit in Min.:	1	2	4	9	14	19	24	29
Katalys. Knallgas in ccm:	2,2	2,8	4,6	8,2	12,2	17,8	23,4	28,2
Vol.-Verhältnis von H:O:	2:1			2,16:1				2,65:1

VII, a u. b. Zeit in Min.:	34	39	44	46	49	51	52	53
Katalys. Knallgas in ccm:	42,2	56	81,4	92,2	104,2	123,8	126,8	130,5
Vol.-Verhältnis von H:O:		3,64:1		6,18:1		12,76:1		15,95:1

Zwischen der 44. und 46. Minute setzten wir eine neue, mit Wasserstoff gefüllte Gasbürette an, da der Inhalt der ersten fast verbraucht war. Nach der 53. Minute wurde mit dem Schütteln aufgehört. 3 Stunden später nahmen wir noch eine Ablesung vor, die eine weitere Volumabnahme um 17,7 ccm ergab, so daß im ganzen 148,2 ccm Knallgas (unkorrig.) in Wasser verwandelt und ebensoviel ccm Wasserstoff in das Schüttelrohr eingetreten waren. Am Schlusse des Versuchs war daher das Verhältnis von $H:O = 45:1$. Aus obiger Tabelle, noch deutlicher aus der umstehenden Darstellung des Verlaufs der Katalyse (Abbildung 3) ergibt sich die enorme Reaktionsbeschleunigung, welche die Wasserbildung unter der Wirkung des Palladiumsols mit zunehmendem Wasserstoffgehalt des Gasgemisches erfährt. In

der Abbildung 3 zeigt die Kurve VII den Verlauf der Katalyse des normalen Knallgases. Sie ist, wie zu erwarten war, von der des vorhergehenden Versuchs (Abbildung 2, VI) nur wenig abweichend. Kurve VII a und b (Abbildung 3) veranschaulichen den Vorgang der Wasserbildung bei stetig zunehmendem Wasserstoffgehalt des Knallgasgemisches. Die Kurve VII b bildet die unmittelbare Fortsetzung der Kurve VII a, und zwar in der Zeit von der 46. bis zur 53. Minute (s. o. die Tabelle). Erstere wurde nur der Raumersparnis wegen von der Kurve VII a getrennt im Ordinaten-Schnittpunkt angesetzt. — Die Reaktionsbeschleunigung zeigt sich sofort nach Beginn des Versuchs (VII, a), so daß sich also schon ein kleiner Überschuß von Wasserstoff wirksam erweist. Diese Tatsache liefert auch die Erklärung für den verschiedenen Verlauf der anscheinend unter gleichen Bedingungen angestellten Versuche II und III und IV und V (Abbildg. 1). Wie die Analysen der Gasreste von den Versuchen IV und V ergeben hatten, war in ersterem Falle ein kleiner Überschuß von Sauerstoff, in letzterem ein solcher von Wasserstoff vorhanden, daher der enorm rasche Verlauf der Wasserbildung in Versuch V. Dieselbe Erklärung läßt sich nun auch für die in den Versuchen II und III auftretenden verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten geben. Obwohl die Gasreste von beiden Versuchen nicht analysiert wurden, kann man auf Grund der Versuche VI, VII und IV, V sagen, daß in Versuch II das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff entweder genau wie 2:1, oder daß letzteres Gas in geringem Überschuß vorhanden gewesen sein wird, während bei Versuch III das



Figur 3.

Gasgemisch ein wenig mehr als 2 Volumina Wasserstoff auf 1 Vol. Sauerstoff enthalten haben wird.

Wie aus der Kurve VII a und b ersichtlich ist, steigert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Wasserstoffgehalt bis zu einer oberen Grenze, um dann bei sehr weit gehender Verdünnung wieder abzunehmen. Aus der Betrachtung der Kurvenstücke VII a und b ergibt sich, daß die Wassersynthese eine starke Beschleunigung erfährt, wenn das Verhältnis $H:O = 2{,}65:1$ erreicht ist, sich mit zunehmendem Wasserstoffgehalt noch weiter steigert und zwischen den Werten 3,64:1 und 12,76:1 ihren Höhepunkt erreicht. Von da ab beginnt, wenn auch anfangs kaum merklich, eine Verlangsamung des Prozesses als Folge der weitgehenden Verdünnung des Sauerstoffs im Gasgemisch und seiner, dem niedrigen Partialdruck entsprechend stark verminderten Löslichkeit im wäßrigen Palladiumsol.

Während also, wie die Versuche VI a und b lehren, mit steigendem Sauerstoffgehalt eine stetig zunehmende Reaktionsverzögerung eintritt, macht sich bei Wasserstoffüberschuß die entgegengengesetzte Wirkung in gesteigertem Maße geltend. Letzterer Vorgang ist zweifellos auf die besondere Eigenschaft des Palladiums, speziell des flüssigen Palladiumsols, sehr große Mengen Wasserstoff zu adsorbieren[1]), zurückzuführen. Das Palladium verhält sich demnach bei der Knallgaskatalyse ganz anders wie Platin. Für dieses und zwar für nach der Bredigschen Methode auf elektrischem Wege dargestelltes, flüssiges Platinsol hatte C. Ernst[2]) nachgewiesen, daß das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit mit normalem Knallgas (2 Vol. H:1 Vol. O) eintritt, und daß ein Überschuß des einen oder anderen Gases eine Reaktionsverzögerung bewirkt, die Gasüberschüsse also nur wie indifferente Verdünnungsmittel wirken. Ähnliche Beobachtungen wie Ernst machte auch M. Bodenstein[3]) bei der Knallgaskatalyse an Platinblechen.

---

[1]) Ber. 41, 817 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 448. [3]) Das. 46, 725.

Beiträge zur Darstellung und Kenntnis des Essigäthers;

von

J. Habermann und **H. Brezina.**

(Erste Mitteilung.)

Die Bildung von Essigäther aus Alkohol und Essigsäure unter Mitwirkung von Schwefelsäure wird gewöhnlich in Hinblick auf die Endprodukte der Reaktion durch die Gleichung

$$C_2H_6O + C_2H_4O_2 = C_2H_3O_2.C_2H_5 + H_2O$$

ausgedrückt.

Darnach besteht die Rolle der Schwefelsäure bei diesem Prozeß darin, daß sie wasserentziehend und wasserbindend wirkt. Läßt man diese Auffassung uneingeschränkt gelten, so muß es selbstverständlich erscheinen, daß die Rolle der Schwefelsäure auch andere Substanzen übernehmen können, welche wegen ihrer wasserentziehenden Wirkung seit langem vielfach in Gebrauch sind. Solche Substanzen sind z. B. kalzinierter Kupfervitriol, andere kalzinierte Metallsulfate usw. Für unsere Untersuchung schienen uns aus mancherlei Gründen, auf die wir heute nicht eingehen wollen, die Metallsulfate besonders beachtenswert, bei deren Verwendung sich auch voraussehen läßt, daß ihre wasserentziehende Wirkung in Beziehung auf Zeit, Temperatur usw. mehr oder weniger bedeutende Verschiedenheiten zeigen wird.

Wir haben es uns zur Aufgabe gestellt, die diesbezüglichen Verhältnisse experimentell zu prüfen und zu untersuchen, ob es eventuell mit Hilfe der oben genannten Substanzen möglich sei, die gebräuchliche Methode der Gewinnung des Essigäthers durch eine andere zu ersetzen, bei welcher die Anwendung der Schwefelsäure mit ihren störenden Nebenwirkungen sich vermeiden läßt. Bei den in dieser Richtung angestellten mehrfachen Versuchen haben wir bisher ausschließlich kalzinierten Kupfervitriol als Entwässerungsmittel angewendet. Ob-

wohl wir nun auch diese Versuche dermalen nicht zum Abschluß bringen konnten, haben wir uns entschlossen, über die bisher gesammelten Erfahrungen schon jetzt zu berichten, und uns damit dieses Arbeitsgebiet für die nächste Zeit vorzubehalten.

Die Materialien, welche wir bei den von uns ausgeführten Experimenten verwendet haben, wollen wir durch folgende Bemerkungen kennzeichnen.

Reiner kristallisierter Kupfervitriol wurde kurze Zeit vor dem Gebrauch durch Erhitzen auf einer flachen, emaillierten Eisenschale möglichst vollständig entwässert.

Der in Anwendung gebrachte Alkohol hatte einen Gehalt von ca. 96 Volumprozenten. Der verwendete Eisessig war käufliches Produkt mit den Kennzeichen guter Handelsware.

Alle Versuche wurden mehrfach wiederholt, und die einzelnen Materialien hierbei in verschiedenen Mengenverhältnissen angewendet.

Als Beispiel für die Art der Ausführung sei ein Experiment beschrieben, bei welchem die einzelnen Stoffe in nachstehenden Mengen zur Anwendung kamen: 400 g Alkohol, 240 g Eisessig, 160 g entwässerter Kupfervitriol.

Die Substanzen wurden in einen Kochkolben von passender Größe gebracht, gut gemischt uud die Mischung etwa 24 Stnd. lang unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Sodann wurde der Kolben auf einem Wasserbade mit aufgesetztem Rückflußkühler und in den Hals des Kolbens eingesenktem Thermometer andauernd erhitzt, und während des Erhitzens das Durchschütteln in kurzen Zwischenräumen wiederholt. Die Flüssigkeit begann nach mehrstündigem Erhitzen bei ungefähr 75° zu sieden. Das Sieden wurde allmählich lebhafter, während gleichzeitig ein sehr langsames Sinken der Siedetemperatur beobachtet werden konnte, welche schließlich durch mehrere Stunden bei 73°—74° konstant blieb. Das Sieden war während der ganzen Zeit mit heftigem Stoßen verbunden und dauerte ohne Unterbrechung etwa 12—14 Stnd. lang. Nach dieser Zeit und nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes wurde die Flüssigkeit von dem Kupfersulfat, welches nunmehr eine gleichmäßig grünlichblaue, kristallinische Masse bildete, durch Abgießen getrennt, worauf zu derselben neuerlich 50 g

entwässerter Kupfervitriol hinzugefügt und in einem Kochkolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbade in lebhaftes Sieden versetzt und darin 10 Stnd. lang erhalten wurde. Die Farbe des Kupfersulfatschlammes und der Siedepunkt der Flüssigkeit erlitten während dieser zweiten Kochperiode kaum mehr eine Änderung. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem Kupfersulfatschlamm wieder durch Abgießen in einen Kochkolben getrennt, dieser mit einem Kühler verbunden, und sodann die Destillation zunächst auf dem Wasserbade, später mit direktem Feuer ausgeführt, wobei die Temperatur der siedenden Flüssigkeit ungefähr 100° erreichte. Das Gewicht des Destillates betrug 363 g. Dasselbe wurde nun weiter unter Benutzung des Habermannschen Fraktionierungsaufsatzes wiederholt fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion bildete schließlich der Menge nach eine Flüssigkeit, welche zwischen 70°—72° überdestillierte, und den Geruch des Essigäthers besaß. Diese Fraktion wurde nunmehr viermal mit je ein Viertel ihres Volumens gesättigter Kochsalzlösung, ein fünftes Mal mit derselben Menge Kochsalzlösung unter Zusatz von etwas kalziniertem Natriumkarbonat gewaschen, mit entwässertem Magnesiumsulfat geschüttelt, mehrere Stunden lang damit in Berührung gelassen, von dem Trockenmittel durch Filtration getrennt und neuerlich fraktioniert destilliert, wobei die Flüssigkeit fast restlos zwischen 70°—72° überging. Ihre Menge betrug 120 ccm und ihr Geruch war der des Essigäthers.

Sieben andere Versuche, bei welchen, wie schon gesagt wurde, die Reagentien in andern Mengenverhältnissen zur Anwendung kamen, führten, wenn von der Größe der Ausbeute abgesehen wird, zu dem gleichen Resultat. Außer der Flüssigkeit von 70°—72° Siedepunkt, welche bei der fraktionierten Destillation stets in reichlichster Menge erhalten wurde, wurden immer unverbrauchte Essigsäure und unverbrauchter Alkohol erhalten.

Das bei der Einwirkung von Kupfersulfat auf ein Gemisch von Alkohol und Essigsäure entstehende Reaktionsprodukt hat sonach einen Siedepunkt, der sehr annähernd demjenigen entspricht, welchen Geuther für den Essigäther mit 72,78° angibt[1]),

[1]) Arch. Pharm. 166, 100.

während nach den Versuchen von J. Thomson[1]), Linnemann[2]) und Schuhmann[3]) der Essigäther bei 77,1°—77,5° siedet.

In der eben zitierten Publikation sagt J. Thomson auf S. 205 in bezug auf dieses Thema folgendes:

„Ich versuchte erst den Essigäther nach der von Geuther angegebenen Methode durch Destillation über metallischem Natrium zu reinigen, wodurch nach den Angaben Geuthers ein bei 72,78° siedendes Produkt entstehen soll." „Ich erhielt auch ein bei etwa dieser Temperatur siedendes Produkt, aber durch wiederholte Fraktionierung zeigte es sich als eine Mischung mehrerer Körper, von welcher Diäthyläther sich durch wiederholte Destillation abtrennte, während der Siedepunkt allmählich bis gegen 77° hinaufstieg, ohne daß es möglich war, einen andern konstanten Siedepunkt nachzuweisen." „Denselben Siedepunkt erreicht man durch systematisches Fraktionieren von sogenanntem reinen Essigäther; stets läßt sich eine geringe Menge eines bei 70°—72° siedenden Teiles abtrennen, während der Siedepunkt des bei weitem größeren Teiles auf 77° ansteigt und konstant wird."

Diese Angaben Thomsons stimmen mit von uns gemachten Beobachtungen nicht allein in bezug auf den Siedepunkt des Essigäthers, sondern auch darin überein, daß es auch uns gelang, durch systematisches Fraktionieren des käuflichen Essigäthers eine relativ geringe Menge eines bei 70° bis 72° siedenden Teiles abzutrennen, welcher in seinem Verhalten durchweg mit jenem Präparat übereinstimmt, welches wir mittels Kupfersulfat aus Alkohol und Eisessig in reichlicher Menge erhalten haben. Dieser Umstand machte es uns möglich, in bezug auf diese Substanz einige Tatsachen festzustellen, welche geeignet sein dürften, über den gewöhnlichen Essigäther und das Vorkommen von Diäthyläther im käuflichen Produkt in einem neuen Lichte erscheinen zu lassen, insoweit es sich um die Anschauung handelt, daß dieses Vorkommen die Folge des Eintretens sekundärer Prozesse bei der üblichen Methode der Essigäthergewinnung mittels Schwefel-

[1]) Thermochemische Untersuchungen, 4. Bd., S. 205.
[2]) Ann. Chem. 160, 208.
[3]) Pogg. Ann. 12, 41.

säure bildet. Allerdings finden sich diesbezüglich in der von uns benutzten Literatur keinerlei bestimmte Angaben, und die oben zitierte Mitteilung J. Thomsons ist so gehalten, daß sich daraus nicht mit Bestimmtheit entnehmen läßt, daß derselbe aus dem käuflichen „reinen Essigäther" Diäthyläther in Substanz abgeschieden hat. Vielleicht stützt sich seine Angabe auf den Umstand, daß die Möglichkeit der Bildung von Diäthyläther in sekundärer Menge bei der gewöhnlichen Darstellungsweise des Essigäthers gegeben erscheint. Hierdurch fände im Hinblick auf mehrfache Beobachtungen die Annahme ihre Rechtfertigung, daß der beim Fraktionieren von käuflichem Essigäther abgetrennte, bei 70°—72° siedende Teil eine Mischung mehrerer Körper ist, unter denen Diäthyläther einen wesentlichen Bestandteil bildet. Es ist J. Thomson, welcher den bei 70°—72° abgeschiedenen Teil als eine Mischung „mehrerer Körper" bezeichnet, von welchen er aber nur den Äthyläther namentlich anführt. Ohne auf die Prüfung dieser Angaben dermalen weiter einzugeben, wollen wir uns zunächst damit begnügen, einige Beobachtungen mitzuteilen, welche wir bezüglich der bei 70°—72° destillierenden Flüssigkeit gemacht haben, und welche sich, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, teils auf einen, durch systematisches Fraktionieren aus käuflichem Essigäther abgeschiedenen Anteil, teils auf das mittels kalziniertem Kupfervitriol aus Äthylalkohol und Eisessig dargestellte Produkt beziehen.

Präparat, aus käuflichem Essigäther abgeschieden.

Von diesem Präparat haben wir die Dampfdichte, und zwar zweimal nach der Methode von V. Meyer, einmal nach dem Verfahren von Dumas bestimmt. Erhalten haben wir die Werte 2,35, 2,32 und 2,26, welchen der Mittelwert 2,31 entspricht, während für den Essigäther sich durch Rechnung aus seinem Molekulargewicht eine Dampfdichte von 3,04 ergibt. Das für die drei Dampfdichtenbestimmungen verwendete Präparat war nach sorgfältigem Fraktionieren durch wiederholtes Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung gereinigt, mit entwässertem Magnesiumsulfat getrocknet, und sodann neuerlich destilliert worden, wobei es zwischen 70°—72° fast restlos überging. Wurde die so gereinigte Flüssigkeit noch mit schau-

migem Chlorcalcium andauernd geschüttelt und wieder destilliert, so ging nunmehr die größte Menge der Flüssigkeit bei 77°, also fast genau beim Siedepunkt des Essigäthers, über. Daß nunmehr reiner Essigäther vorlag, ergab auch die nach dem Verfahren von V. Meyer ausgeführte Dampfdichtenbestimmung, welche den Wert 3,12 ergab, während die Theorie 3,04 verlangt.

Mittels entwässertem Kupfervitriol dargestelltes Produkt.

Bezüglich der Darstellung und Reinigung der Substanz erinnern wir an das früher Gesagte. Die Dampfdichte wurde teils nach dem Verfahren von V. Meyer, teils nach Hofmann oder auch nach Dumas bestimmt. Sie ergab im Mittel von je sechs Bestimmungen für die mit Kochsalzlösung gereinigte und mit entwässertem Bittersalz getrocknete, bei 70°—72° siedende Fraktion 2,31, für die auch noch mit Chlorcalcium behandelte, nunmehr bei 76°—77° destillierende Substanz 2,95. Die letztere Zahl stimmt mit der des Essigäthers (3,04) befriedigend überein, während die erstere (2,31) dem halben Molekulargewicht einer Verbindung von einem Molekül Essigäther mit einem Molekül Äthylalkohol, also:

$$\frac{C_2H_8O_2 . C_2H_6 + C_2H_6O}{2} = 67, \text{ d. i. } \frac{67}{28{,}92} = 2{,}317$$

entspricht.

Die Beobachtung bei der fraktionierten Destillation, das Verhalten gegen kalziniertes Bittersalz einerseits, und gegen Chlorcalcium andrerseits machen es wahrscheinlich, wenn nicht gewiß, daß das bei 70°—72° destillierende Produkt eine Verbindung von einem Molekül Essigäther mit einem Molekül Äthylalkohol darstellt, welche schon bei ihrem Siedepunkt vollständig in ihre Bestandteile, d. i. in Essigäther und Äthylalkohol zerfällt und auch schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlorcalcium zersetzt wird, wobei der Alkohol sich mit dem Chlorcalcium verbindet. Wir werden uns bemühen, die diesbezüglichen Verhältnisse noch weiter zu prüfen, um, wenn möglich, zu einem endgültigen Resultat zu gelangen und auch in anderer Richtung das früher angegebene Ziel zu erreichen.

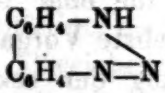
Brünn, Laboratorium für allg. Chemie der deutschen technischen Hochschule.

Über die Triimide der m- und p-Azo- und Azoxybenzole[1]);

von

Fritz Buchner-Darmstadt.

Im D.R.P. 51576 beschrieben H. Baum bzw. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer in Elberfeld ein Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Diazoamidoverbindungen in folgender Weise:[2]) „Die Diazoamidoverbindungen der Diphenylreihe lassen sich durch geeignete Behandlung mit salpetriger Säure in Diazochloride verwandeln, welche gleichzeitig noch eine Amidogruppe intakt enthalten und deshalb am besten als 1-Amido-2-Diazochloride bezeichnet werden. Die neuen Diazoverbindungen entstehen durch Einwirkung von 1 Mol. salpetriger Säure auf 1 Mol. des Diamins. Läßt man nämlich auf 1 Mol. Benzidin in neutraler oder saurer (am besten essigsaurer) Lösung 1 Mol. Nitrit einwirken, so entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der als ein inneres Diazoamidodiphenyl folgender Form zu betrachten ist:



Läßt man auf diesen Körper überschüssige Salzsäure einwirken, so löst er sich zu einer hellbraunen Flüssigkeit, welche beim Kochen Stickstoff entwickelt und dann beim Neutralisieren mit Soda Amidooxydiphenyl abscheidet und sich mit Basen und Phenolen zu Azokörpern verbindet. Der Körper

---

[1]) Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen wurden von dem Verfasser als Doktorarbeit in dem Laboratorium des Unterzeichneten ausgeführt. Leider hat der Tod den Verfasser abberufen, ehe er zur Ablegung der Prüfung gelangte. Aus Pietät für den so früh Verstorbenen und im Interesse der Wissenschaft hat der Unterzeichnete es gern übernommen, die Arbeit zu veröffentlichen.

Dr. W. Vaubel, Darmstadt.

[2]) S. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 2, 469.

ist also ohne Zweifel ein 1-Amido-2-Diazochlorid des Diphenyls und besitzt demnach folgende Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-NH_2.HCl \\ | \\ C_6H_4-N{=}NCl \end{array}$$

Zur Darstellung wurden 25,7 kg salzsaures Benzidin in 500 l Wasser gelöst, 6 kg Eisessig zugesetzt, und unter Kühlung bei 10°—15° 6 kg Natriumnitrit zugegeben. Es bildete sich ein brauner Niederschlag, welcher abfiltriert oder auch direkt umgelagert werden kann. Im ersteren Fall suspendiert man ihn in 100—200 l Wasser und setzt 20 kg Salzsäure zu der ursprünglichen Lösung, und läßt 12—18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis sich alles gelöst hat. Es hat sich alsdann das Chlorhydrat des Amidodiazodiphenylchlorids gebildet. Die Lösung wird direkt weiter benutzt.

Als technisch wertvoll ist die Darstellung folgender Diazochloride nach oben beschriebenem Verfahren zu betrachten:

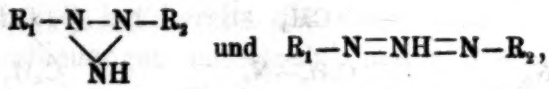
1. Aus Benzidin das 1-Amido-2-diazodiphenylchlorid.
2. Aus Tolidin das 1-Amido-2-diazoditolylchlorid.
3. Aus Biamidostilben des 1-Amido-2-diazostilbenchlorid.
4. Aus Diphenetidin das 1-Amido-2-diazodiphenetolchlorid.
5. Aus Dianisidin das 1-Amido-2-diazodianisolchlorid."

Nach Untersuchungen von W. Vaubel[1]) existieren verschiedene Isomere, d. h. tautomere Formen bei den Diazoamioverbindungen, von denen die eine leicht in die andere übergehen kann. Der umgekehrte Vorgang ist bis jetzt noch nicht durch direkte Überführung der sekundären in die primiäre Form beobachtet worden, doch kann man bei einigen Reaktionen annehmen, daß intermediär die pimäre Form entsteht.

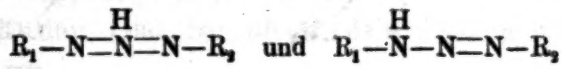
Die sekundäre Form ist die stabile und auf ihrer Existenz beruht die Erscheinung der Identität der Körper, welche man durch Diazotieren von X und nachherige Einwirkung auf Y, oder durch Diazotieren von Y und nachherige Einwirkung auf X erhält, eine Erscheinung, die schon von P. Griess beobachtet worden ist. Zur Erklärung dieser Tatsache ist die Annahme einer der folgenden Formeln für die sekundäre Form geeignet:

---

[1]) W. Vaubel, Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 762; 1902, S. 1209.

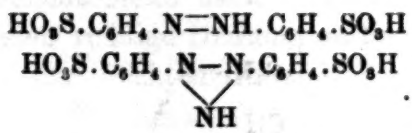


während für die primäre Form die gewöhnliche Formulierung:



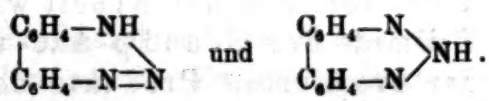
anzunehmen ist.

Wie W. Vaubel zeigte, existieren von der Diazoamidobenzol-p-disulfosäure beide Formen:



und

Übertragen auf die entsprechenden inneren Diazoamidoverbindungen der Benzidinreihe ergeben sich hiernach die folgenden beiden Formeln:



Anscheinend bildet sich nach D.R.P. 51576 zunächst die erstere Form, da die hiernach dargestellte Verbindung noch verhältnismäßig sehr reaktionsfähig ist.

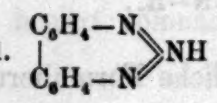
W. Vaubel und O. Scheuer[1]) haben sich nun speziell mit der Darstellung der betreffenden Triimide von bromiertem Benzidin und Tolidin beschäftigt, und zwar nach einer von der oben beschriebenen etwas abweichenden Methode. Dargestellt wurden Tetrabrombenzidintriimid und Dibromtolidintriimid.

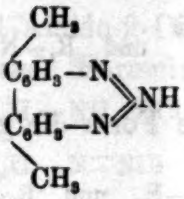
Als besonders auffallende Eigenschaften werden hervorgehoben die leichte Zersetzlichkeit der Triimide beim Erwärmen für sich oder unter Einwirkung von Säuren. Im allgemeinen sind die Triimide graubraune bis braune Pulver, die sich bei höherer Temperatur ohne scharfen Schmelzpunkt zersetzen unter Stickstoffabspaltung und gleichzeitigem Entstehen von mindestens zwei verschiedenen Körpern.

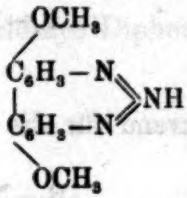
Nachstehend seien nochmals die Formeln der bis jetzt dargestellten Triimide der Benzidin- und Stilbenreihe wiedergegeben:

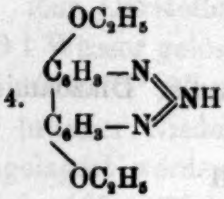
---

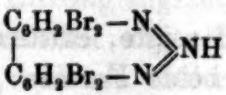
[1]) W. Vaubel u. O. Scheuer, Zeitschr. f. Farbenind. 5, 61 (1906).

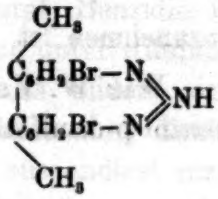
1. 

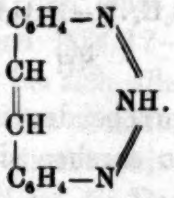
2. 

3. 

4. 

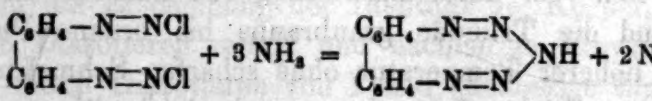
5. 

6. 

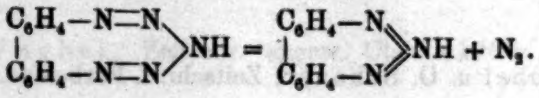
7. 

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war nun der, die analogen Triimide der m- und p-Azo- und Azoxybenzole bzw. der bromierten Produkte darzustellen. Dies geschah durch Behandlung der entsprechenden Diazoverbindungen mit konzentriertem Ammoniak.

Diese Methode wurde bereits von W. Vaubel auf Veranlassung von M. Lange zur Darstellung der Triimide von Benzidin und Tolidin und später von W. Vaubel und O. Scheuer zur Darstellung der entsprechenden Verbindungen aus den bromierten Benzidinen und Tolidinen benutzt. Sie ergab Präparate, die mit den nach D.R.P. 51576 erhaltenen vollkommen identisch sind. Dabei wurde beobachtet, daß sich anscheinend zuerst Körper von folgender Konstitution bilden nach der Gleichung:



Diese Verbindungen sind braune Körper, die sich unter Stickstoffabspaltung beim Kochen leicht in die Triimide umwandeln, die den nach D.R.P. 51576 erhaltenen Verbindungen in ihrer Zusammensetzung entsprechen:



P. Griess[1]) hat bereits die Einwirkung von Ammoniak auf Diazoverbindungen untersucht, und v. Pechmann[2]) hat diese Untersuchungen später fortgesetzt. Geht man vom Ammoniak aus, so können durch Substitution des Wasserstoffs durch den Diazobenzolrest drei Diazoamide entstehen, und zwar:

1. Diazobenzolamid,
2. Bisdiazobenzolamid,
3. Trisdiazobenzolamid.

Das Bisdiazobenzolamid hat P. Griess bereits in Händen gehabt, ohne dessen richtige Deutung zu finden. Eine Analyse konnte er wegen der leichten Explodierbarkeit des Körpers nicht ausführen. v. Pechmann hat die entsprechende Verbindung, und zwar das Bis-p-diazotoluolamid aus p-Toluidin dargestellt und schloß aus den Eigenschaften dieser Verbindung auf die des als Bisdiazobenzolamid angesprochenen Körpers.

Das Bisdiazobenzolamid bzw. Bis-p-diazotoluolamid verhält sich aber anders wie die Zwischenprodukte, welche sich bei Darstellung der Triimide in entsprechender Weise bilden. Diese Zwischenprodukte zersetzen sich, wie schon erwähnt, beim Kochen mit Ammoniak unter Stickstoffentwicklung und bilden die Triimide. Die Bisdiazoverbindungen von Griess und v. Pechmann geben dagegen beim Kochen leicht Phenol, Amin und Stickstoff:

z. B.: $CH_3.C_6H_4-N{=}N-NH-N{=}N-C_6H_4.CH_3 + H_2O =$
$CH_3.C_6H_4.OH + CH_3.C_6H_4.NH_2 + 2\,N_2.$

Es sei noch die Darstellung eines bei der Reduktion des p-Dinitrodiazoamidobenzols von B. Pawlewski[3]) erhaltenen Körpers erwähnt, der mit den im folgenden beschriebenen in Übereinstimmung steht. Pawlewski reduzierte p-Dinitrodiazoamidobenzol mit alkoholischer Kalilauge. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt und nach dem Erkalten der Niederschlag abfiltriert. Dieser stellte eine rote, amorphe Masse dar. Die Verbindung schmolz bei 255°—260° unter Zersetzung in ölige Tropfen und einen

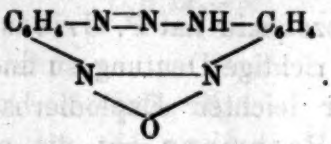
[1]) Ann. Chem. 137, 81.
[2]) v. Pechmann, Ber. 27, 896.
[3]) B. Pawlewski, Ber. 27, 1565.

kohligen Rückstand. Der Körper ist sehr schwer verbrennlich.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

C:	59,87 %	59,80 %
H:	4,24 „	4,23 „
N:	29,49 „	29,80 „.

Pawlewski nannte den Körper Paradiazoamidoazoxybenzol und nahm folgende Formel für ihn an:



Bei den von mir angestellten Versuchen ging ich im allgemeinen wie im folgenden beschrieben vor: Eine genau abgewogene Menge der betreffenden Diamidoazo- bzw. Diamidoazoxyverbindung wurde in einem geräumigen Erlenmeyerkolben in Eisessig gelöst, eine entsprechende Menge Salzsäure zugegesetzt und mit $NaNO_2$-Lösung diazotiert. Um die Diazotierung genau quantitativ auszuführen, wurde mit einer eingestellten Nitritlösung gearbeitet, von der 1 ccm = 0,00629 g $NaNO_2$ entsprach. Als Endreaktion diente dauernde Blaufärbung von Jodkaliumstärkepapier. Da der Verbrauch an Nitrit aus der Gleichung leicht zu berechnen ist, so kann man auf diese Weise immer genau die nötige Anzahl Kubikzentimeter aus einer Bürette zugeben und jeden Überschuß an Nitrit vermeiden.

Die bei der Einwirkung von Ammoniak auf die diazotierte Base eintretenden Reaktionen sind folgende:

a) $$\begin{matrix} N-C_6H_4-NH_2 \\ \| \\ N-C_6H_4-NH_2 \end{matrix} + 2HNO_2 + 2HCl = \begin{matrix} N-C_6H_4-N=N-Cl \\ \| \\ N-C_6H_4-N=N-Cl \end{matrix} + 2H_2O.$$

b) $$\begin{matrix} N-C_6H_4N=NCl \\ \| \\ N-C_6H_4N=NCl \end{matrix} + 3NH_3 = \begin{matrix} N-C_6H_4N=N \\ \| \\ N-C_6H_4N=N \end{matrix}\!\!>NH + 2NH_4Cl.$$

c) $$\begin{matrix} N-C_6H_4-N=N \\ \| \\ N-C_6H_4-N=N \end{matrix}\!\!>NH = \begin{matrix} N-C_6H_4-N \\ \| \\ N-C_6H_4-N \end{matrix}\!\!>NH + N_2.$$

Um nun schon bei der Einwirkung des Ammoniaks einen Schluß über den Verlauf der Reaktion ziehen zu können, wurde der entweichende Stickstoff über Kalilauge aufgefangen,

und zwar in einem Schiffschen Azometer. Für diesen Zweck wurde folgende Apparatur zusammengestellt:

Der Erlenmeyerkolben, in dem sich die Diazolösung befindet, wird mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung ragt eine Glasrohr bis fast auf den Boden des Kolbens, d. h. so weit, daß das untere Ende des Rohres in die Lösung eintaucht. Durch die zweite Bohrung ist ein kurzes Glasrohr eingeführt, welches zur Ableitung des Stickstoffs dient. Beide Röhren sind kurz oberhalb des Stopfens rechtwinklig gebogen. Durch die dritte Öffnung des Stopfens ist ein Tropftrichter eingeführt, dessen unteres Ende ebenfalls unter die Oberfläche der Diazolösung eintaucht, und dessen Röhre vor dem Versuch mit ausgekochtem Wasser gefüllt wird, um ein Eindringen von Luft beim Zufließen des Ammoniaks zu verhindern. Der Erlenmeyerkolben wird auf ein Wasserbad gesetzt.

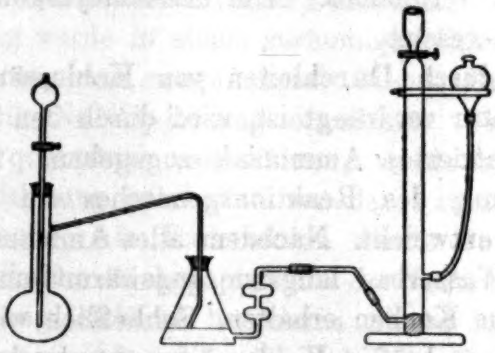
Nachdem durch Durchleiten von Kohlensäure alle Luft aus der Apparatur verdrängt ist, wird durch den Tropftrichter langsam konzentriertes Ammoniak zugegeben. Hierbei tritt starke Erwärmung des Reaktionsgemisches ein und ein Teil des Stickstoffs entweicht. Nachdem alles Ammoniak zugesetzt ist, wird das Wasserbad langsam angewärmt und dann zwei Stunden lang im Kochen erhalten. Schließlich wird noch eine halbe Stunde lang kräftig Kohlensäure durchgeleitet und der entwichene Stickstoff gemessen. Da nach der Gleichung zwei N entweichen, ist es leicht, zu berechnen, wieviel Kubikzentimeter Stickstoff sich bei einer genau abgewogenen Menge angewandter Substanz ergeben müssen.

Die Stickstoffbestimmungen der dargestellten Triimide wurden zuerst nach der Kjeldahlmethode ausgeführt. Hierbei wurden jedoch immer 7—7½% zu wenig gefunden, was offenbar darauf zurückzuführen ist, daß beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure bereits ein Teil des Stickstoffs entweicht. Die ausgeführten Verbrennungen lieferten noch ungenauere Resultate, da die Körper, die zur Untersuchung vorlagen, sehr schwer verbrennlich sind, eine Erfahrung, die bereits Pawlewski gemacht hat.

Hierdurch veranlaßt, versuchte ich, die Kjeldahlmethode und die Methode der volumetrischen Stickstoffbestimmung zu

kombinieren, und stellte mir zu diesem Zweck die im folgenden beschriebene Apparatur zusammen, bei der im wesentlichen der von Vaubel und Scheuer[1]) für die Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen empfohlene Apparat zur Verwendung kam.

Die genau abgewogene Substanz wird in einen Rundkolben von ungefähr 250 ccm Inhalt gebracht. In halber Höhe des nicht zu kurzen Kolbenhalses ist seitlich ein Glasrohr von $^3/_4$—1 cm Durchmesser angeschmolzen, welches schief nach oben gerichtet ist und so teilweise als Rückflußkühler dient. In einer Entfernung von 25—30 cm vom Ansatz am Kolbenhals ist das Rohr senkrecht nach unten gebogen und steht mittels eines umgeschmolzenen und genau eingeschliffenen Glasstopfens mit einer Volhardschen Flasche in Verbindung.



In den Hals des Rundkolbens kann ein Tropftrichter eingeführt werden, und zwar ebenfalls mit Hilfe eines genau eingeschliffenen Glasstopfens, in den die Röhre des Tropftrichters eingeschmolzen ist. Der Trichter taucht bis auf ungefähr 4 cm Abstand vom Boden des Kolbens in diesen ein. Die Birne des Trichters faßt annähernd 40 ccm Schwefelsäure. Vor den Kolben ist ein Kohlensäureentwicklungsapparat vorgelegt und durch einen kurzen Schlauch mit der Birne des Tropftrichters verbunden, während an die Volhardsche Flasche das Azotometer angeschlossen ist. Nachdem durch längeres Durchleiten von Kohlensäure alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist, wird der Hals des Trichters geschlossen, die Verbindung zwischen diesem und dem Entwicklungsapparat gelöst, und die

[1]) W. Vaubel u. O. Scheuer, Chem. Ztg. 1906, Nr. 16.

Birne des Trichters mit einem Gemisch von 25 Teilen konzentrierter und 5 Teilen konzentrierter und 5 Teilen rauchender Schwefelsäure bis zum Rande gefüllt. Alsdann wird durch den Verbindungsschlauch ein kräftiger Strom von Kohlensäure durchgeleitet (wobei darauf zu achten ist, daß das Schlauchende sich möglichst nahe über der Oberfläche der Schwefelsäure befindet) und, ohne die Kohlensäureentwicklung zu unterbrechen, die Verbindung wieder hergestellt. Hierauf wird die Schwefelsäure langsam zugegeben und allmählich erwärmt.

Der Versuch bestätigte die oben ausgesprochene Vermutung, denn schon beim leichten Anwärmen entwich der Stickstoff, der in dem Azotometer aufgefangen wurde. Nachdem die Entwicklung aufgehört hat, wird noch kurze Zeit Kohlensäure durch den Apparat durchgeleitet (der anfänglich tiefrote, undurchsichtige Kolbeninhalt war inzwischen durchsichtig hellrot geworden), und dann die Lösung in gewohnter Weise unter Zusatz von etwas HgO und K_2SO_4 biz zur Entfärbung erhitzt. Weiter Untersuchungen über die Brauchbarkeit dieser Methode werden später veröffentlicht werden.

1. Darstellung des m-Diamidoazobenzol-Triimids.

Das m-Diamidoazobenzol wurden nach folgenden zwei Methoden dargestellt:

1. m-Nitranilin wurde diazotiert und nach D. R. P. 6715 mit R-Salz gekuppelt. Von dem entstandenen roten Farbstoff wurden 100 g in 1000 ccm Wasser gelöst, dazu 100 ccm Natronlauge von 40° Bé. gegeben und auf 50° erwärmt. In die alkalische Lösung wurden dann unter Umrühren 300 g granuliertes Zink eingetragen und auf 80°—100° erwärmt. Die Lösung wurde heiß filtriert und das ausgeschiedene Diamidoazobenzol aus Alkohol umkrystallisiert.

2.[1]) m-Nitranilin wurde in konzentrierter alkoholischer Lösung mit kleinen Portionen alkoholischer Kalilauge und Zinkstaub versetzt bis lebhafte Wasserstoffentwicklung eintrat, und dann in heißes Wasser filtriert. Das sich ausscheidende

[1]) Gräff, Ann. Chem. 229, 341.

m-Diamidoazobenzol wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert unter Zusatz von Tierkohle.

Da nun das nach den beschriebenen Methoden erhaltene Reaktionsprodukt noch mit kleinen Mengen Azoxyverbindung verunreinigt ist, so trägt man den erhaltenen Niederschlag in das zehnfache Gewicht konzentrierter Schwefelsäure ein und erwärmt zwei Stunden lang auf 100°—110°. Die Azoxyverbindung wird hierdurch in die Oxyazoverbindung umgelagert. Nach dem Erkalten gießt man das Reaktionsgemisch in viel kaltes Wasser, filtriert den ausgeschiedenen Kristallbrei ab, deckt zuerst mit Natronlauge, dann mit Wasser und kristallisiert aus Alkohol um. Die Oxyazoverbindung ist als Phenol in Natronlauge löslich, während die Azoverbindung zurückbleibt.

Zur Darstellung des Azimids wurde folgendermaßen verfahren: Eine genau abgewogene Menge des Diamins wurde in Eisessig gelöst, Salzsäure zugesetzt, diazotiert und, wie vorher beschrieben, mit Ammoniak behandelt.

I. Angewandt: 0,5655 g.
Berechneter Stickstoff: 0,0746 g = 59 ccm.
Gefundener Stickstoff: 56,4 ccm.

II. Angewandt: 0,5574 g.
Berechneter Stickstoff: 0,0736 g = 58 ccm.
Gefundener Stickstoff: 56,1 ccm.

Zur weiteren Kontrolle über den Verlauf der Reaktion wurde das erhaltene Azimid auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht und nach dem Trocknen gewogen.

Die aus den angewandten Mengen des Diamins erhaltenen Ausbeuten an Azimid waren folgende:

I. Angewandt: 0,5654 g.

Berechnet:	Gefunden:
0,5924 g Imid	0,5924 g Imid.

II. Angewandt: 0,5584 g.

Berechnet:	Gefunden:
0,5863 g Imid	0,5880 g Imid.

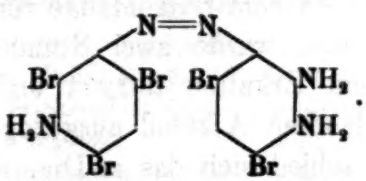
Bei der Bromierung des m-Diamidoazobenzols wurde mit einer eingestellten Lösung von bromsaurem Kali gearbeitet, von der 1 ccm 0,0285 g Brom bei Substitution ent-

sprach. Da das m-Diamidoazobenzol nach der Theorie 6 g Brom aufnimmt, so läßt sich leicht der Verbrauch an Bromlösung berechnen und andererseits kontrollieren, wie viel Brom in die Verbindung eingetreten ist.

Zur Bromierung wurde eine genau abgewogene Menge der Substanz in Eisessig gelöst, mit einigen Kubikzentimetern Salzsäure versetzt, und dann aus einer Bürette die $KBrO_3$-Lösung zugegeben.

Angewandt: 0,6266 g.
Verbraucht: 49 ccm Bromatlösung.
Das Ende der Reaktion erkennt man an der bleibenden Blaufärbung von Jodkaliumstärkepapier.
49 ccm der Lösung entsprechen 1,3965 g Brom.
Umgerechnet auf das Molekulargewicht des Diamidoazobenzols = 212 ergibt dies eine Bromaufnahme von 476,4 g, während dieselbe nach der Theorie = 480 g ist.

Der Verbindung kann folgende Formel zuerkannt werden:



Beim Zusetzen der Bromlösung fielen bereits braune Flocken des Bromproduktes aus, der noch in Lösung befindliche Teil wurde mit Wasser ausgefällt. Das 6-Brom-m-Diamidoazobenzol wurde aus Eisessig umkristallisiert, aus dem es in feinen, gelbbraunen Nadeln anschießt.

Schmelzpunkt: 185°—187°.

Die im Tiegel mit Soda und Salpeter vorgenommene Brombestimmung ergab 65,77 % und 65,79 %, während sich nach der Formel 69,97 % berechnen.

Zur Darstellung des 6-Brom-m-Diamidoazobenzolazimids wurde eine genau abgewogene Menge in Eisessig gelöst, mit Salzsäure versetzt, diazotiert und mit Ammoniak behandelt. Der beim Kochen entweichende Stickstoff wurde im Azotometer aufgefangen.

I. Angewandt: 0,3140 g.

Berechnet:	Gefunden:
0,0127 g N = 10,23 ccm	26,7 ccm.

II. Angewandt: 0,9308 g.

Berechnet:	Gefunden:
0,0379 g N = 30,30 ccm	52,18 ccm.

III. Angewandt: 0,8440 g.

Berechnet:	Gefunden:
0,0340 g N = 27 ccm	49,40 ccm.

Es entwich bei allen Bestimmungen bedeutend mehr Stickstoff als berechnet war. Hieraus ergibt sich, daß das betreffende Azimid sich nur in sehr kleinen Mengen gebildet haben kann.

2. Darstellung von m-Diamidoazoxybenzol-Azimid.

Das m-Diamidoazoxybenzol wurde folgendermaßen hergestellt:[1])

50 g m-Nitranilin wurden in 1000 ccm Wasser gelöst, heiß filtriert, um Verunreinigungen zurückzuhalten, und langsam 50 g Zinkstaub mit 300 ccm Natronlauge von 38° Bé. zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden lang im Kochen erhalten, nach dem Erkalten filtriert und der Niederschlag mehrmals mit siedendem Alkohol ausgezogen. Aus dem alkoholischen Auszug schied sich das m-Diamidoazoxybenzol beim Erkalten der Lösung in gelben Nadeln aus und zeigte nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle den Schmelpunkt von 150°.

Zur Darstellung des Azimids wurde eine genau abgewogene Menge des Diamins in Eisessig gelöst und, wie schon früher beschrieben, diazotiert und mit Ammoniak behandelt. Der entweichende Stickstoff wurde im Azotometer gemessen.

I. Angewandt: 0,9152 g.

Berechnet:	Gefunden:
0,112 g N = 88 ccm	82,1 ccm.

II. Angewandt: 0,4624 g.

Berechnet:	Gefunden:
0,0568 g N = 45 ccm	42,8 ccm.

Bei dieser Bestimmung wurde das erhaltene Imid gewogen.

Berechnet:	Gefunden:
0,4808 g	0,4791 g.

[1]) Nölting, Fourneaux, Ber. 30, 2934.

3. Darstellung des p-Diamidoazobenzol-Azimids.

Das Ausgangsmaterial wurde dargestellt nach folgender Methode:[1])

Amidoacetanilid-Chlorhydrat wurde in Wasser gelöst, Salzsäure zugesetzt und diazotiert. Auf Zusatz von Anilin schied sich die gelbe Diacetyldiazoamidoverbindung ab. Diese wurde durch Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin in die Amidoazoverbindung umgelagert und hierauf die Acetylverbindung durch Erhitzen mit Schwefelsäure verseift. Nach dem Umkristallisieren zeigte das Produkt den Schmelzpunkt 235°.

Zur Darstellung der Imidverbindung wurde sie vorher in Eisessig gelöst, diazotiert und mit Ammoniak versetzt.

a) Angewandt wurden: 0,4002 g.
Verbrauch an $NaNO_2$: 0,2605 g = 41,4 ccm.
Berechneter Stickstoff: 0,0528 g = 42 ccm.
Gefundener Stickstoff: 0,0528 g = 42 ccm.

b) Angewandt wurden: 0,4691 g.
Verbrauch an $NaNO_2$: 0,3053 g = 48 ccm.
Berechneter Stickstoff: 0,0619 g = 49,3 ccm.
Gefundener Stickstoff: = 52 ccm.
Gewicht der erhaltenen Imide: = 0,4892 g.
Berechnet: = 0,4934 g.

Die Stickstoffbestimmung des erhaltenen Azimids ergab folgendes Resultat:

	Berechnet:	Gefunden:	
		a)	b)
N	29,28	29,69	29,37 %.

Von diesen waren 7,83 % bzw. 7,27 % beim Erhitzen mit Schwefelsäure vorher entwichen und direkt aufgefangen worden.

Das Triimid der p-Azoxyverbindung ist, wie schon erwähnt wurde, bereits von Pawlewski dargestellt worden. Meine Bemühungen in dieser Hinsicht scheiterten daran, daß nach allen den bekannt gewordenen Vorschriften das p-Azoxyanilin sich nicht darstellen ließ. Wenigstens wurde keine irgendwie erhebliche Ausbeute erhalten.

Auch die Untersuchung weiterer Bromverbindungen ließ sich aus dem Grunde nicht ausführen, weil der Ver-

[1]) Nietzki, Ber. 17, 345 ff.; Mixter, Americ. Chem. Journ. 5, 283.

such einer vollständigen Bromierung der betreffenden Ausgangsmaterialien an der dabei eintretenden Zersetzung scheiterte.

Durch meine Versuche wurden also als neu dargestellt: die Imide des m- und p-Azoanilins sowie des m-Azoxyanilins. Das Imid des p-Azoxyanilins wurde bereits von Pawlewski auf anderem Wege erhalten. Von den Bromprodukten ließ sich keines gewinnen, da entweder schon bei der Bromierung oder nachher bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die diazotierte Base Zersetzung eintrat.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

96. Über die quantitative Bestimmung der Ameisensäure;

von

Hartwig Franzen und **G. Greve.**

Für die quantitative Bestimmung der Ameisensäure sind mancherlei Methoden vorgeschlagen worden, gravimetrische, titrimetrische und gasvolumetrische.

In dem vorliegenden Falle handelte es sich darum, die in einer Bakterienkulturflüssigkeit vorhandene Menge Ameisensäure zu bestimmen. Es war von vornherei ausgeschlossen, die Ameisensäure in der Kulturflüssigkeit direkt zu bestimmen; die Bakterienleiber und die sonstigen in der Kulturflüssigkeit vorhandenenen organischen Substanzen würden eine exakte Bestimmung der Ameisensäure nicht zugelassen haben. Die Ameisensäure mußte vielmehr quantitativ abdestilliert und die Bestimmung dann in dem Destillat vorgenommen werden.

Die gasvolumetrische Bestimmung der Ameisensäure, welche von Wegner[1]) angegeben worden ist, beruht auf der Reaktion zwischen Ameisensäure bzw. Formiaten und konz.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 42, 427 (1903).

Schwefelsäure; hierbei wird ein der Menge Ameisensäure entsprechendes Volumen Kohlenoxyd entbunden; letzteres wird gemessen und aus seinem Volumen die Menge der Ameisensäure berechnet.

$$HCOOH = H_2O + CO.$$

Diese Methode, welche wohl exakte Resultate liefert, kommt für den vorliegenden Fall nicht in Betracht, weil die Ameisensäure in zu verdünnter Lösung vorliegt. Man könnte nun ja allerdings die Ameisensäurelösung nach dem Neutralisieren zur Trockne eindampfen, das so erhaltene Formiat in den Zersetzungsapparat überführen und dann die Bestimmung vornehmen. Aber diese Manipulationen würden mit großem Zeitverlust und bei nicht ganz sorgfältigem Arbeiten auch mit Materialverlust verbunden sein. Aus diesen Gründen wurde sie von vornherein verworfen.

Die titrimetrischen Methoden beruhen auf der Oxydation der Ameisensäure zu Kohlendioxyd und Wasser durch irgendwelche Oxydationsmittel und Rücktitrierung des nicht verbrauchten Oxydationsmittels. Als Oxydationsmittel kommen in Betracht: Kaliumpermanganat[1]), Kaliumhypobromit[2]) und Chromsäure.[3]) Nun entstehen beim Wachsen von Bakterien immer flüchtige Substanzen, wie z. B. Äthylalkohol, die mit in das Destillat übergehen und von den eben erwähnten starken Oxydationsmitteln ebenfalls angegriffen werden; die nach diesen Methoden ausgeführten Ameisensäurebestimmungen würden in dem vorliegenden Falle zu hohe Resultate liefern und konnten deshalb nicht benutzt werden.

Die gravimetrische Methode beruht auf der Fähigkeit der Ameisensäure bzw. der Formiate Merkurichlorid zu Merkurochlorid zu reduzieren:

$$HCOOH + 2HgCl_2 = CO_2 + 2HCl + Hg_2Cl_2.$$

Aus der Menge des bei dieser Reaktion abgeschiedenen Calomels kann die Ameisensäure berechnet werden. Da nur sehr wenige Körper mit der Ameisensäure diese Fähigkeit

---

[1]) Lieben, Mon. Chem. 14, 747; Jones, Am. chem. Journ. 17, 540; Klein, Arch. Pharm. 225, 522 (1887); Ber. 39, 2640 (1906); Grossmann u. Aufrecht, Ber. 39, 2455 (1906).

[2]) Rupp, Arch. Pharm. 243, 69 (1905).

[3]) Freyer, Chem. Zeitg. 19, 1184 (1895).

teilen und da außerdem die Reaktion in sehr verdünnter Lösung verläuft und deshalb von einem Eindampfen des Destillats abgesehen werden konnte, war diese Methode die für den vorliegenden Fall allein in Betracht kommende.

Die ersten, welche die Reaktion zwischen Merkurichlorid und Ameisensäure zu einer quantitativen Bestimmung der letzteren ausnutzten, waren Portes und Kuyssen[1]). Sie erhitzten eine Merkurichloridlösung von bekanntem Gehalt mit der auf Ameisensäure zu untersuchenden Substanz und bestimmten dann das nicht verbrauchte Merkurichlorid auf volumetrischem Wege. Später wurde dann diese Reaktion von Scala[2]) zu einer rein gravimetrischen Bestimmung ausgebaut.

Die auf Ameisensäure zu untersuchende Substanz wurde mit einem Überschuß von Quecksilberchloridlösung versetzt, die Mischung zwei Stunden lang in einem siedenden Wasserbade erhitzt, der ausgeschiedene Calomelniederschlag auf gewogenen Filtern abfiltriert, getrocknet und gewogen. Aus der Menge des erhaltenen Calomels wurde dann die Ameisensäure berechnet. Die so von Scala erhaltenen Resultate sind relativ gute, wenn man die kleinen Mengen Ameisensäure, welche in Arbeit genommen wurden, berücksichtigt. Durch diese Untersuchung von Scala wurde auch noch nachgewiesen, daß die Anwesenheit von Essigsäure und Buttersäure keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Resultate ausübt.

Die Methode von Scala wurde einige Jahre später von Ad. Lieben[3]) einer experimentellen Kritik unterzogen; letzterer fand, daß die Scalasche Vorschrift in der angegebenen Weise nicht zu gebrauchen ist. Als Lieben Ameisensäure mit einem Überschuß von Merkurichlorid erhitzte und nach zwei Stunden den entstandenen Calomelniederschlag abfiltrierte, trocknete und wog, fand er nur ungefähr so viel Calomel, als $^2/_3$ der angewandten Menge Ameisensäure entsprach. Bei weiterem Erhitzen des Filtrates fiel noch ein bedeutender Niederschlag von Calomel aus. Zusatz von Calciumbutyrat, um die in Freiheit gesetzte Salzsäure zu neutralsieren, und auch Erhitzten im ge-

[1]) Compt. rend. 82, 1504.
[2]) Gazz. chim. ital. 20, 393 (1890).
[3]) Mon. Chem. 14, 750 (1893).

schlossenen Rohre führten zu keinen besseren Resultaten. Erst als die Ameisensäure mit der ca. 60fachen Menge ihres Gewichtes an Merkurichlorid $4^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde, konnten annähernd stimmende Zahlen erhalten werden. Nach diesen Erfahrungen empfiehlt Lieben, das 50fache der angewandten Menge Ameisensäure an Merkurichlorid hinzuzusetzen und die Flüssigkeit dann 6—8 Stunden lang im Wasserbad zu erhitzen; auch bei dieser langen Erhitzungszeit darf man nicht versäumen, das Filtrat nochmals längere Zeit in das Wasserbad zurückzustellen, um zu sehen, ob die Reaktion wirklich beendet ist. Daß Scala bei seinen Bestimmungen annähernd richtige Resultate erhielt, schreibt Lieben dem Umstande zu, daß er bei den kleinen Mengen Ameisensäure, welche für eine Bestimmung verwendet wurden, unbewußt einen sehr großen Überschuß von Merkurichlorid zusetzte.

Außer Lieben hat dann noch Coutelle[1]) sich sehr eingehend mit dieser Methode befaßt. Nach letzterem soll man die Mischung von Formiat- und Merkurichloridlösung zwölf Stunden lang erhitzen; nach dieser Zeit ist die Ausfällung des Calomels sicher beendet und man hat nicht mehr nötig, wie Lieben vorschreibt, das Filtrat noch einige Zeit auf dem Wasserbade zu erhitzen. Coutelle fand ebenso wie Lieben, daß es zur Erlangung richtiger Resultate notwendig ist, auf keinen Fall weniger als das $3^1/_2$fache des theoretischen Wertes an Merkurichlorid anzuwenden. Diese Vorschrift darf aber nicht mechanisch befolgt werden, da die Genauigkeit der erhaltenen Resultate nicht nur von der absoluten Menge des angewandten Merkurichlorids, sondern auch von seiner Konzentration abhängig ist; am besten werden die Resultate, wenn die Konzentration des Merkurichlorids 4,8% beträgt. Die Konzentration der Ameisensäure kann in ziemlich weiten Grenzen schwanken, jedenfalls zwischen 0,025% und 0,1%; am günstigsten liegen die Verhältnisse aber jedenfalls bei einer Konzentration von 0,1% Ameisensäure. Die von Coutelle erhaltenen Resultate sind sehr genau.

Die Methode der Bestimmung der Ameisensäure als

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 67 (1906).

Merkurochlorid ist von Leys[1]) etwas modifiziert worden. Dieser oxydiert die Ameisensäure anstatt mit Merkurichlorid mit Merkuriacetat, filtriert das ausgefallene Merkuroacetat ab, löst letzteres in Salpetersäure, fällt aus der Lösung Merkurojon durch Kochsalz aus und wägt das abgeschiedene Merkurochlorid. Diese Modifikation ist jedenfalls viel umständlicher als die ursprüngliche Methode, bei welcher das Merkurochlorid direkt ausgefällt wird; außerdem gibt sie, wie Coutelle gefunden hat, recht ungenaue Resultate, er fand Fehler, welche 9,39% der angewandten Ameisensäure betrugen. Die Leyssche Methode kommt also nicht für exakte Bestimmungen der Ameisensäure in Frage.

Da es sich nun darum handelte, in einer Bakterienkultur die Ameisensäure zu bestimmen, konnten die Angaben von Lieben und von Coutelle aus verschiedenen Gründen nicht genau befolgt werden, obgleich die von letzterem gegebene Vorschrift recht genaue Resultate liefert. Coutelle gibt, wie schon weiter oben ausgeführt, an, daß die besten Resultate erhalten werden, bei einer Konzentration der Ameisensäure von 0,1% und bei einer Konzentration des Merkurichlorids von 4,8%. In dem gegebenen Falle ist es nun leider sehr schwierig, die geforderten Konzentrationsverhältnisse einzuhalten. Durch vorläufige Versuche war festgestellt worden, daß beim quantitativen Abdestillieren der Ameisensäure aus der Kulturflüssigkeit ca. 1300 ccm Destillat erhalten werden; beim Hinzufügen der Sublimatlösung vermehrt sich dann das Flüssigkeitsquantum auf ca. 1500 ccm. Nimmt man an, daß 0,2304 g Ameisensäure in dem Destillat enthalten sind, was jedenfalls noch nicht die unterste Grenze ist, so beträgt die Konzentration der Ameisensäure 0,01536%, eine Konzentration, welche bedeutend kleiner ist, als die von Coutelle angegebene Optimalkonzentration. Bei einer Flüssigkeitsmenge von 1500 ccm muß außerdem, um die Optimalkonzentration von 4,8% Merkurichlorid zu erreichen, 72 g Sublimat verwendet werden. Diese große Quantität mußte, um die Analysen nicht allzu sehr zu verteuern, bedeutend herabgesetzt werden. Die von Coutelle verlangte Konzentration der Ameisensäure, und damit auch eine

[1]) Bull. Soc. Chim. 19, 472 (1898).

Ersparnis an Merkurichlorid, läßt sich durch Eindampfen des vorher neutrallisierten Destillats erreichen; aber hierdurch wird die Analyse wieder kompliziert und die Analysendauer vergrößert; beides mußte möglichst vermieden werden, da es sich um Massenbestimmungen handelte. Außerdem ist es noch in dem gegebenen Falle besonders schwierig, die von Coutelle angegebenen Konzentrationsverhältnisse einzuhalten, da man ja von vornherein nicht wissen kann, wieviel Ameisensäure überhaupt in der Kulturflüssigkeit vorhanden ist.

Die Anforderungen, welche in dem gegebenen Falle an die Ameisensäurebestimmung zu stellen sind, ohne daß der Genauigkeit der Methode Abbruch getan wird, sind die folgenden:

1. Die Konzentration der Ameisensäure muß innerhalb weiter Grenzen schwanken dürfen.

2. Die Konzentration des Merkurichlorids und damit seine absolute Menge muß bedeutend vermindert werden.

3. Die Zeit, welche für eine Analyse erforderlich ist, muß herabgesetzt werden.

Um diese Erfordernisse erfüllen zu können, wurden die Ameisensäurebestimmungen unter den verschiedenartigsten Bedingungen, welche auf den folgenden Seiten näher beschrieben sind, ausgeführt, und es gelang schließlich, eine einwandfreie Methode, welche den eben aufgeführten Forderungen entsprach, aufzufinden.

Die Menge der für die einzelnen Analysen verwendeten Ameisensäure war entweder $^1/_{100}$—$^1/_{200}$- oder $^1/_{50}$-Grammmolekül. Abgewogen wurde die Säure in Form ihres Kalium- oder Calciumsalzes. Beide Salze waren von Kahlbaum bezogen. Das Kaliumsalz wurde zur Reinigung noch einmal aus Methylalkohol umkristallisiert und dann im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure getrocknet.

Die Kaliumbestimmungen ergaben folgende Werte:

0,6117 g Substanz gaben 0,6317 g K_2SO_4.
0,5216 g Substanz gaben 0,5392 g K_2SO_4.

	Berechnet für CHO_2K:	Gefunden:	
K	46,52	46,37	46,42 %.

Das Calciumsalz wurde nicht mehr umkristallisiert, sondern nur im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure ge-

trocknet und aufbewahrt. Die Calciumbestimmungen ergaben folgende Werte:

1,0420 g Substanz gaben 0,4498 g CaO.
1,6052 g Substanz gaben 0,6890 g CaO.

	Berechnet für $C_2H_2O_4Ca$:	Gefunden:	
Ca	30,83	30,86	30,69 %.

Die Salze waren also beide rein.

Bei den ersten Bestimmungen wurde das Kaliumsalz verwendet, da dieses sich aber wegen seiner Hygroskopizität nur schwer exakt abwiegen ließ, wurde bei den weiteren Bestimmungen das Caliumsalz, welches diese unangenehme Eigenschaften nicht zeigt, in Arbeit genommen.

Es wurde damit begonnen, Analysen nach der Vorschrift von Lieben auszuführen. Da sich in dem Neutralisieren der Reaktionsflüssigkeit bald ein Mittel fand, die Geschwindigkeit der Reaktion bedeutend zu beschleunigen, ohne die Menge des Sublimates vermehren zu müssen, wurde auf eine Wiederholung der Analysen nach der Coutelleschen Vorschrift verzichtet.

0,8416 g Kaliumformiat, entsprechend 0,4602 g Ameisensäure, wurde in einem großen, 2 Liter fassenden Becherglase in 1 Liter Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 25 g Sublimat, gelöst in 200 ccm heißem Wasser, hinzugegeben und das Ganze, bedeckt mit einem großen Uhrglase, 8 Stunden lang in einem Wasserbade von 95°—100° erhitzt. Der entstandene Calomelniederschlag wurde auf gewogenen Filtern abfiltriert, gut mit heißem Wasser ausgewaschen und im Trockenschrank bei 110° bis 120° getrocknet. (Tabelle I, Analyse Nr. 1—4).

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate fallen viel zu niedrig aus. Die große Differenz zwischen der angewandten und gefundenen Menge Ameisensäure konnte verchiedene Gründe haben. Da das Erhitzen der Lösung von Kaliumformiat und Sublimat in Bechergläsern, welche nur mit einem Uhrglas bedeckt waren, vorgenommen wurde, so war die Möglichkeit vorhanden, daß mit den Wasserdämpfen Ameisensäure fortging, da ja nach der Reaktionsgleichung Salzsäure entsteht, welche die Ameisensäure aus dem Kaliumsalz in Freiheit setzt. Um zu sehen, ob dies der Fall sei, wurde das Erwärmen der Mischung in großen Erlenmeyerkolben, welche mit eingeschliffenem Steigrohr versehen waren, vorgenommen.

Tabelle I.

Nr.	Angewandte Menge HCOOH g	Berechnete Menge Calomel g	Gefundene Menge Calomel g	Differenz Calomel g	Gefundene Menge HCOOH g	Differenz HCOOH g	Gefundene Menge HCOOH %	Differenz HCOOH %
1	0,4602	4,7091	4,3514	— 0,3577	0,4252	— 0,0350	92,41	— 7,59
2	„	„	4,3540	— 0,3551	0,4255	— 0,0347	92,46	— 7,54
3	0,4596	„	4,4568	— 0,2523	0,4355	— 0,0241	94,77	— 5,23
4	„	„	4,4266	— 0,2825	0,4326	— 0,0270	94,13	— 5,87
5	„	„	4,1542	— 0,5549	0,4060	— 0,0536	88,34	—11,66
6	„	„	4,3706	— 0,3385	0,4271	— 0,0325	92,94	— 7,06

Tabelle II.

7	0,4602	4,7091	4,6668	— 0,0423	0,4561	— 0,0041	99,10	— 0,90
8	„	„	4,6720	— 0,0371	0,4566	— 0,0036	99,21	— 0,79
9	„	„	4,6926	— 0,0165	0,4586	— 0,0016	99,65	— 0,35
10	„	„	4,6810	— 0,0281	0,4575	— 0,0027	99,40	— 0,60

Tabelle III.

11	0,4602	4,7091	4,6762	— 0,0329	0,4570	— 0,0032	99,30	— 0,70
12	„	„	4,6962	— 0,0129	0,4589	— 0,0013	99,73	— 0,27
13	„	„	4,6983	— 0,0108	0,4591	— 0,0011	99,77	— 0,23
14	„	„	4,9239	+ 0,2148	0,4812	+ 0,0210	104,56	+ 4,56
15	„	„	4,9009	+ 0,1918	0,4789	+ 0,0187	104,07	+ 4,07

Die Möglichkeit der Verflüchtigung der Ameisensäure war in diesem Falle ausgeschlossen. Der Calomelniederschlag wurde genau wie vorher behandelt. (Tabelle I, Analyse Nr. 5 und 6.) Es zeigte sich, daß in diesem Falle die Differenz zwischen der angewandten und gefundenen Menge Ameisensäure noch größer war, als beim Erhitzen in Bechergläsern. Der Fehler konnte also jedenfalls nicht durch Verflüchtigung der Ameisensäure verursacht sein. Bei weiterem Erhitzen des Filtrates auf dem Wasserbade fielen allmählich noch größere Mengen Calomel aus. Jedenfalls ist die Reaktion zwischen Merkurichlorid und Ameisensäure innerhalb der Erhitzungszeit (8 Stunden), wie auch Coutelle fand, nicht beendet.

Nach der Reaktionsgleichung

$$HCOOK + 2HgCl_2 = CO_2 + KCl + HCl + Hg_2Cl_2$$

entsteht für jedes Molekül verschwundenen Kaliumformiats 1 Molekül freie Salzsäure. Es war nun die Möglichkeit vorhanden, daß die entstehende freie Salzsäure die Geschwindigkeit der Reaktion so bedeutend herabsetzt, daß sie innerhalb der angewandten Zeit nicht zu Ende ging. War dies der Fall, so mußte die Reaktion durch Neutralisation der Salzsäure beschleunigt werden können. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurde die Lösung von Kaliumformiat und Sublimat, nachdem sie eine Stunde auf 95°—100° lang erhitzt worden war, so lange mit Normalnatronlauge versetzt, bis eben eine Braunfärbung durch ausgeschiedenes Quecksilberoxyd entstand. Dann wurde die Mischung noch weitere 7 Stunden lang im Wasserbade erhitzt und der Calomelniederschlag wie vorher behandelt. (Tabelle II, Analyse Nr. 7 und 8.)

Die so erhaltenen Resultate waren schon bedeutend besser, aber immerhin im Mittel noch um 0,85% zu niedrig. Dieses Manko konnte daran liegen, daß die nach der Neutralisation wiederum entstehende geringe Menge Salzsäure die vollständige Beendigung der Reaktion hinderte. Es wurde deshalb, nachdem die Mischung nach der ersten Neutralisation 1 Stunde lang im Wasserbade gestanden hatte, nochmals mit Normalnatronlauge neutralisiert und dann noch 6 Stunden weiter erhitzt. Der Calomelniederschlag wurde wie vorher behandelt. (Tabelle II, Analyse Nr. 9 und 10.)

Die Resultate waren wieder etwas besser geworden; die Differenz betrug nur noch im Mittel — 0,48%.

Bisher war der Calomelniederschlag immer auf gewogenen Filtern abfiltriert wurden; es zeigte sich nun, daß die Filter beim Trocknen sehr brüchig worden, ja daß sie sogar öfters, namentlich an der Spitze und an den Stellen, wo sie zusammengefaltet waren, schwarz wurden. Das lag wohl daran, daß zu diesen Stellen, bei der relativ großen Menge des Calomelniederschlages, das Waschwasser nicht so hindringen konnte und deshalb Spuren von Salzsäure oder Sublimat zurückblieben, welche das Verkohlen bewirkten. Durch das teilweise Verkohlen der Filter konnte dann ebenfalls ein Gewichtsverlust bedingt werden. Um diesen Übelstand abzustellen, wurde der Calomelniederschlag hinfort auf Gooch-Tiegeln abfiltriert. Es wurde wie vorher zweimal neutralisiert und bei 110°—120° getrocknet. (Tabelle III, Analyse Nr. 11, 12, 13.)

Die Resultate waren wieder etwas besser geworden, aber im Mittel noch um 0,4% zu niedrig.

Um auch diesen Fehler zu vermeiden, wurde eine dreimalige Neutralisation versucht. Der Calomelniederschlag wurde auf Gooch-Tiegeln abfiltriert und bei 110°—120° getrocknet. (Tabelle III, Analyse Nr. 14 und 15.)

Die so erhaltenen Resultate waren viel zu hoch; der mittlere prozentuale Fehler betrug + 4,32%. Es zeigte sich, daß in diesem Falle mehr Natronlauge zugesetzt war, als zur Bildung der entstehenden Salzsäure nötig war. Der Überschuß an Natronlauge hatte dann gelbes Quecksilberoxyd mit ausgefällt und dieses hatte den Plusfehler bedingt. Der Calomelniederschlag war in diesem Falle deutlich bräunlich gefärbt. Da zweimaliges Neutralisieren zu niedrige und dreimaliges ein zu hohes Resultat ergab, mußte die noch vorhandene Fehlerquelle an anderer Stelle gesucht werden. Beim Trocknen des Calomelniederschlages im Trockenschrank läßt sich das Einhalten der gewünschten Temperatur in den meisten Fällen ohne Temperaturregler nicht erreichen. Besonders schwierig wird das Einhalten der Temperatur, wenn der Gasdruck in der Leitung gegen Abend plötzlich steigt; öfters schnellte dann die Temperatur auf 160° hinauf. Nun ist der Dampfdruck des

Calomels bei Temperaturen zwischen 120°—160° gar nicht mehr so geringfügig. Nach Niederschulte[1]) ist der Dampfdruck in mm Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen der folgende:

Temperatur:	Dampfdruck in mm Hg:
90	0,004
100	0,0089
120	0,016
140	0,038
160	0,15
180	0,45

Da nun der Calomelniederschlag seiner großen Menge wegen 6—8 Stunden lang im Trockenschrank erhitzt werden muß, um zur Gewichtskonstanz zu gelangen, können, namentlich wenn die Temperatur sich längere Zeit auf 140°—160° hält, relativ bedeutende Verluste entstehen. Aus diesem Grunde wurden die Gooch-Tiegel bei den folgenden Versuchen 6 bis 8 Stunden lang im Wassertrockenschrank auf 95°—100° erhitzt und dann über Nacht noch im Vakuumexsikkator bei einem Druck von 15—20 mm Hg stehen gelassen. Nach dieser Behandlung war dann Gewichtskonstanz erreicht. Es wurde zweimal neutralisiert. (Tabelle Nr. IV, Analyse Nr. 16 und 17.)

Bei dieser Trocknungsart des Calomelniederschlages zeigt sich ein kleiner Plusfehler von im Mittel 0,21%. Vergleicht man die Analysen Nr. 11, 12, 13 mit den Analysen Nr. 16 und 17, die vollkommen gleich behandelt waren, nur mit dem Unterschiede, daß 16 und 17 bei 95°—100°, 11, 12 und 13 bei höherer Temperatur getrocknet waren, so zeigt sich, daß der Minusfehler sich in einen Plusfehler verwandelt hat, daß also jedenfalls die Temperatur des Trocknens einen Einfluß ausübt. Somit waren sämtliche in Betracht kommende Fehlerquellen aufgeklärt und eliminiert. Woran der kleine Plusfehler, der vielfach, wie auch an den folgenden Analysen zu ersehen ist, auftritt, liegt, konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Übrigens ist dieser Fehler sehr klein; der mittlere prozentuale Fehler der Analysen Nr. 16 und 17 von + 0,21% entspricht

[1]) Dissertation, Erlangen 1903. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, 2. Abtlg. 600.

bei der Menge der angewandten Ameisensäure von 0,4602 g einem mittleren absoluten Fehler von + 0,00095 g.

Wie aus den bisherigen Analysen hervorging, genügt es vollkommen zur Erlangung richtiger Resultate, die Flüssigkeit zweimal zu neutralisieren und dann noch einige Zeit zu erhitzen. Nun ist es aber sehr schwierig, beim zweiten Neutralisieren, wenn schon die allergrößte Menge des Calomels ausgefallen ist, den genauen Neutralisationspunkt zu treffen, da ja kein sicherer Indikator vorhanden ist. Es wurde immer so viel Normalnatronlauge hinzugesetzt, bis sich ein gelblichbrauner Niederschlag von Quecksilberoxyd bildete, der beim Umrühren nicht mehr verschwand. Hat man nun etwas zuviel Natronlauge hinzugesetzt, so kann das entstandene Quecksilberoxyd von der später durch die Reaktion zwischen Ameisensäure und Merkurichlorid gebildeten Salzsäure nicht mehr gelöst werden; das Quecksilberoxyd wird mit dem Calomel zusammen abfiltriert und gewogen und bedingt dadurch eine Vergrößerung der gefundenen Ameisensäuremenge. Um diesem Übelstand zu begegnen, wurde, nachdem die Reaktion beendet war, Salzsäure hinzugesetzt, welche das event. mit ausgefallene Quecksilberoxyd wieder lösen sollte. Dieser Zusatz von Salzsäure schien zulässig, da ja Merkurichlorid in verdünnter Salzsäure praktisch vollkommen unlöslich ist.

Es wurden nun, um zu sehen, ob die Menge der zugesetzten Salzsäure von Einfluß auf das Analysenresultat ist, in einer Versuchsreihe 10 ccm konzentrierte Salzsäure (Tabelle V Nr. 18, 19, 20), in einer zweiten Versuchsreihe 20 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und dann noch $^1/_2$—1 Stunde lang im Wasserbade stehen gelassen. Im übrigen wurde der Calomelniederschlag genau ebenso wie vorher behandelt.

In beiden Fällen waren die Calomelniederschläge schneeweiß und ließen keine Spur von Quecksilberoxyd mehr erkennen (Tabelle V, Nr. 21, 22, 23, 24).

Bei Vergleich der beiden Analysengruppen zeigt es sich, daß es ziemlich einerlei ist, ob 10 oder 20 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugesetzt werden. Bei Zusatz von 10 ccm konzentrierter Salzsäure ergab sich ein mittlerer Fehler von + 0,11 %, bei Zusatz von 20 ccm konzentrierter Salzsäure ein

Tabelle IV.

Nr.	Angewandte Menge HCOOH g	Berechnete Menge Calomel g	Gefundene Menge Calomel g	Differenz Calomel g	Gefundene Menge HCOOH g	Differenz HCOOH g	Gefundene Menge HCOOH %	Differenz HCOOH %
16	0,4602	4,7091	4,7184	+ 0,0093	0,4611	0,0009	100,20	+ 0,20
17	„	„	4,7198	+ 0,0107	0,4612	0,0010	100,22	+ 0,22

Tabelle V.

18	0,4602	4,7091	4,7112	+ 0,0021	0,4604	+ 0,0002	100,04	+ 0,04
19	„	„	4,7152	+ 0,0061	0,4608	+ 0,0006	100,13	+ 0,13
20	„	„	4,7164	+ 0,0073	0,4609	+ 0,0007	100,15	+ 0,15
21	„	„	4,7184	+ 0,0093	0,4611	+ 0,0009	100,20	+ 0,20
22	„	„	4,7193	+ 0,0102	0,4612	+ 0,0010	100,22	+ 0,22
23	„	„	4,7114	+ 0,0023	0,4604	+ 0,0002	100,05	+ 0,05
24	„	„	4,7180	+ 0,0089	0,4611	+ 0,0009	100,19	+ 0,19

Tabelle VI.

25	0,2301	2,3545	2,3456	− 0,0089	0,2292	− 0,0009	99,62	− 0,38
26	„	„	2,3498	− 0,0047	0,2296	− 0,0005	99,80	− 0,20
27	„	„	2,3470	− 0,0075	0,2294	− 0,0007	99,68	− 0,32
28	„	„	2,3502	− 0,0043	0,2297	− 0,0004	99,82	− 0,18
29	„	„	2,3554	+ 0,0009	0,2302	+ 0,0001	100,04	+ 0,04
30	„	„	2,3528	− 0,0017	0,2299	− 0,0002	99,92	− 0,08
31	„	„	2,3542	− 0,0003	0,2301	± 0,0000	99,99	− 0,01

mittlerer Fehler von + 0,17 %. Dieser kleine Unterschied von 0,06 % kann auf Zufälligkeiten beruhen, da die einzelnen Fehler bei Zusatz von 10 ccm konzentrierter Salzsäure zwischen + 0,04 % und + 0,15 % schwanken, die bei Zusatz von 20 ccm konzentrierter Salzsäure zwischen + 0,05 % und + 0,22 %.

Bei dem Neutralisieren der bei der Reaktion zwischen Merkurichlorid und Ameisensäure entstehenden Salzsäure hat sich noch ein großer Vorteil herausgestellt, der bisher noch nicht erwähnt wurde. Lieben schreibt vor, daß man die gemischten Lösungen von Ameisensäure und Merkurichlorid zur Beendigung der Reaktion 6—8 Stunden lang im Wasserbade erhitzen soll, und nach Coutelle ist hierfür gar eine Zeit von 12 Stunden notwendig. Es zeigt sich nun, daß, wenn die entstehende Salzsäure neutralisiert wird, die Reaktion in viel kürzerer Zeit beendet ist. Hat die Mischung von Ameisensäure und Merkurichlorid $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde lang im Wasserbade gestanden, so ist das Calomel ausgefallen, und die erste Neutralisation kann vorgenommen werden; nach nochmals $^1/_2$ Stunde hat sich der zweite Calomelniederschlag gesenkt, und es kann zum zweiten Male neutralisiert werden. Nach dem Verlauf von einer halben Stunde ist dann sämtliche Ameisensäure oxydiert und alles zu erwartende Calomel ausgefallen. Jetzt werden 10 bzw. 20 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und event. mit ausgefallenes Quecksilberoxyd zu lösen und die Mischung 1 Stunde lang in das Wasserbad zurückgestellt; nach dieser Zeit kann dann der Calomelniederschlag abfiltriert werden. Während also früher 8 bzw. 12 Stunden zur Beendigung der Reaktion erforderlich waren, kann dieses jetzt in ca. $2^1/_2$ Stunden geschehen. Im übrigen kann man die einzelnen Phasen gerne verlängern, falls dieses erforderlich sein sollte, ohne daß die Genauigkeit der Resultate Schaden leidet.

Es galt nun noch nachzusehen, wie die Verhältnisse lägen, wenn mehr oder weniger Ameisensäure als bisher in Arbeit genommen wurde.

Zunächst wurden Versuche mit der Hälfte ($^1/_{200}$ Grammmolekül) der bisher angewandten Menge unternommen. Die der anzuwendenden Ameisensäure entsprechende Menge Calciumformiat wurde in 1 Liter Wasser gelöst, eine Lösung von

10 g Sublimat in 100 ccm heißem Wasser hinzugefügt, zweimal neutralisiert und nach Beendigung der Reaktion mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. (Tabelle VI, Nr. 25, 26, 27.)

Bei einer zweiten Versuchsreihe mit derselben Substanzmenge wurden zum Schlusse 20 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. (Tabelle VI, Nr. 28, 29, 30, 31.)

Aus diesen Analysenresultaten geht hervor, daß bei Anwendung kleinerer Substanzmengen das Verfahren ebenso genau ist, wie bei der Anwendung größerer; allerdings hat sich der bisherige Plusfehler in einen kleinen Minusfehler verwandelt. Der mittlere prozentuale Fehler hat sich bei den Analysen Nr. 25, 26, 27 etwas vergrößert; er beträgt — 0,30%. Dagegen ist der absolute Fehler, wenn man nur seine Abweichung von dem theoretischen Werte ins Auge faßt, annähernd derselbe geblieben; er beträgt — 0,0007 g, während er bei den Analysen Nr. 18, 19, 20 + 0,0005 g beträgt. Bei den Analysen Nr. 28, 29, 30, 31 ist der Fehler noch kleiner geworden, er beträgt im Mittel — 0,06%, der absolute Fehler — 0,0001 g. Hier hat anscheinend der Zusatz von 20 ccm konzentrierter Salzsäure günstig gewirkt.

Ebenso genau ist die Methode bei Anwendung größerer Mengen. Die 0,9204 g Ameisensäure ($^1/_{50}$ Grammmolekül) entsprechende Menge Calciumformiat wurde in 1 Liter Wasser gelöst, mit einer heißen Lösung von 25 g Sublimat in 200 ccm Wasser versetzt und zweimal neutralisiert; zum Schlusse wurden 20 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. (Tabelle VII, Nr. 32, 33, 34, 35).

Der mittlere prozentuale Fehler beträgt hier + 0,05%, der mittlere absolute Fehler + 0,0004 g.

Nach der Vorschrift von Lieben soll man zur vollständigen Ausfällung der Ameisensäure ihr 50faches Gewicht an Sublimat benutzen; das würde für 0,46 g Ameisensäure ca. 25 g Sublimat sein. Diese Menge Sublimat schien sehr groß zu sein, und da es sich um Massenbestimmungen handelte, mußte sie möglichst verringert werden, wobei aber selbstverständlich die Genauigkeit der Methode keinen Schaden leiden durfte. Nach der Reaktionsgleichung sind für 0,4602 g Ameisensäure 5,4181 g

Sublimat erforderlich, was ungefähr dem 12 fachen des Gewichtes der angewandten Ameisensäure entsprechen würde. Schon bei den Analysen Nr. 25—31 ist etwas weniger Sublimat benutzt worden als dem 50 fachen des Gewichtes der Ameisensäure entspricht. Noch weniger wurde bei den Analysen Nr. 32 bis 35 verwendet, ohne auf die Genauigkeit der Methode einen Einfluß ausgeübt zu haben; es wurde hier anstatt der von Lieben geforderten 50 fachen, nur die 25 fache Menge benutzt Die Menge des zuzusetzenden Sublimates läßt sich aber noch weiter vermindern, wie aus den Analysen Tabelle VIII Nr. 36 und 37 hervorgeht. Hier wurde auf 0,4602 g Ameisensäure nur 7 g Sublimat, entsprechend der 15 fachen Menge, zugesetzt, während theoretisch die 12 fache Menge, entsprechend 5,42 g, erforderlich waren. Auch hier ist die Genauigkeit der Resultate dieselbe geblieben.

Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen würde eine Ameisensäurebestimmung in folgender Weise auszuführen sein:

0,2—1 g Ameisensäure, als lösliches Salz vorliegend, werden in ca. 1 Liter Wasser gelöst; zu dieser Lösung wird das 15 fache der angewandten Menge Ameisensäure an Sublimat, gelöst in 100—200 ccm heißem Wasser gegeben und umgerührt. Die Mischung wird jetzt so lange in ein 95°—100° heißes Wasserbad gestellt, bis der ausfallende Calomelniederschlag sich zu Boden gesetzt hat, was nach ca. $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden geschehen ist. Dann wird zu der heißen Flüssigkeit, unter Umrühren, so lange Natronlauge gesetzt, bis der an der Einfallstelle entstehende braungelbe Niederschlag von Quecksilberoxyd nicht mehr verschwindet; die ganze Flüssigkeit hat dann einen bräunlichen Farbton angenommen. Das Becherglas wird jetzt wieder so lange in das Wasserbad zurückgesetzt, bis der Niederschlag sich wieder vollkommen gesenkt hat, was nach ca. $^1/_2$ Stunde geschehen ist, das Neutralisieren nochmals wiederholt und das Becherglas in das Wasserbad zurückgestellt. Nachdem sich der Niederschlag wieder vollkommen zu Boden gesetzt hat, werden 20 ccm konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, gut umgerührt und nochmals 1 Stunde lang in das Wasserbad gestellt. Der Niederschlag wird nunmehr auf einem Gooch-Tiegel abgesaugt, gut mit heißem Wasser ausgewaschen, 6—8 Stunden lang im Dampftrockenschrank bei 95°—100° getrocknet, dann über

Tabelle VII.

Nr.	Angewandte Menge HCOOH g	Berechnete Menge Calomel g	Gefundene Menge Calomel g	Differenz Calomel g	Gefundene Menge HCOOH g	Differenz HCOOH g	Gefundene Menge HCOOH %	Differenz HCOOH %
32	0,9204	9,4193	9,4230	+ 0,0037	0,9209	+ 0,0005	100,05	+ 0,05
33	„	„	9,4216	+ 0,0023	0,9207	+ 0,0003	100,04	+ 0,04
34	„	„	9,4272	+ 0,0079	0,9213	+ 0,0009	100,09	+ 0,09
35	„	„	9,4184	+ 0,0009	0,9204	± 0,0000	100,00	± 0,00

Tabelle VIII.

36	0,4602	4,7091	4,7082	— 0,0009	0,4601	— 0,0001	99,98	— 0,02
37	„	„	4,7066	— 0,0025	0,4600	— 0,0002	99,95	— 0,05

Tabelle IX.

38	0,4602	4,7091	4,7148	+ 0,0057	0,4608	+ 0,0006	100,12	+ 0,12
39	„	„	4,7030	— 0,0061	0,4596	— 0,0006	99,87	— 0,13
40	„	„	4,6903	— 0,0188	0,4584	— 0,0018	99,60	— 0,40
41	„	„	4,7068	— 0,0023	0,4600	— 0,0002	99,95	— 0,05
42	„	„	4,6974	— 0,0117	0,4591	— 0,0011	99,75	— 0,25
43	„	„	4,6885	— 0,0106	0,4582	— 0,0020	99,56	— 0,44
44	„	„	4,7086	— 0,0005	0,4602	± 0,0000	99,99	— 0,01
45	„	„	4,7065	— 0,0026	0,4600	— 0,0002	99,95	— 0,05
46	„	„	4,7073	— 0,0018	0,4600	— 0,0002	99,96	— 0,04

Nacht im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure gestellt und gewogen.

Was die Berechnung der Resultate anbelangt, so ist darüber noch folgendes zu sagen:

Um aus dem Gewicht des Calomels die Ameisensäure zu berechnen, soll man nach Leys[1]) die Menge des ersteren mit 0,0976 multiplizieren. Berechnet man diesen Faktor nach der Reaktionsgleichung:

$$HCOOH + 2\,HgCl_2 = CO_2 + 2\,HCl + Hg_2Cl_2$$

unter Zugrundelegung der Atomgewichtszahlen der Küsterschen Tabelle von 1906, so erhält man als Faktor die Zahl 0,097726.

Diese kleine Differenz der beiden Faktoren veranlaßt, bei der großen Genauigkeit der Methode, schon einen recht bedeutenden Unterschied in den berechneten Resultaten. Vergleicht man die Resultate der Analysen Nr. 25—27 und 32—35, um extreme Werte zu nehmen, einmal berechnet nach der Leysschen Zahl, das andere Mal nach der neuen Zahl, so erhält man folgendes Bild.

Nr.	Leys Zahl g	Neue Zahl g	Differenz g	Leys Zahl %	Neue Zahl %	Differenz %
25	0,2289	0,2292	0,0003	99,49	99,62	0,13
26	0,2293	0,2296	0,0003	99,67	99,80	0,13
27	0,2291	0,2294	0,0003	99,55	99,68	0,13
32	0,9197	0,9209	0,0012	99,92	100,05	0,13
33	0,9195	0,9207	0,0012	99,91	100,04	0,13
34	0,9201	0,9213	0,0012	99,97	100,09	0,12
35	0,9192	0,9204	0,0012	99,87	100,00	0,13

Bei den Analysen Nr. 25—27 ist bei der Berechnung nach der Leysschen Zahl der mittlere absolute Fehler von — 0,0007 g auf — 0,0010 g, der prozentuale Fehler von — 0,30 % auf — 43 % gestiegen, und bei den Analysen Nr. 32—35 hat sich der mittlere absolute Fehler von + 0,00045 g in einen von — 0,08 verwandelt. Die Fehler werden also jedenfalls bei Zu-

[1]) Bull. Soc. chim. (3) 19, 472; Beilstein, Ergänzungsband I, S. 141.

grundelegung der Leysschen Zahl für die Berechnung bedeutend größer.

Um also aus dem Gewicht des Calomels die Ameisensäure zu berechnen, muß das erstere mit 0,097726 multipliziert werden.

Im übrigen wurden folgende Molekulargewichte den Berechnungen zu grunde gelegt:

Ameisensäure	46,02 (66295)
Kaliumformiat	84,16 (92511)
Natriumformiat	68,06 (83289)
½ Calciumformiat	65,07 (81338)
Calomel	470,91 (67294)

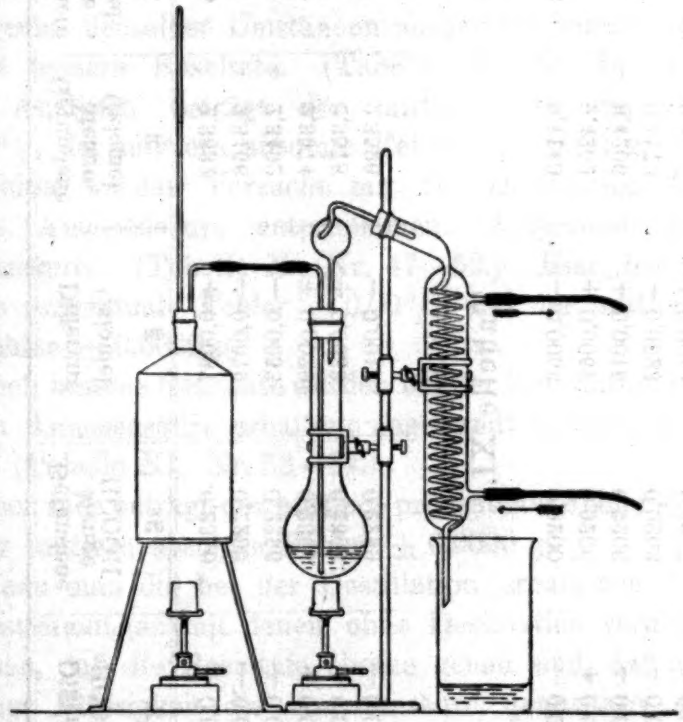
Nachdem die Bedingungen für eine exakte Bestimmung der Ameisensäure gefunden waren, galt es zu sehen, ob die Ameisensäure sich auch quantitativ aus einer Flüssigkeit abdestillieren ließ. Schon Coutelle[1]) hat Ameisensäure aus einer Flüssigkeit abdestilliert und sie nachher im Destillat bestimmt; da er aber nur zwei Analysen ausgeführt hat, von denen die eine nicht besonders genau stimmt, so mußte das Verfahren weiter ausprobiert werden.

Nach vielfachem Herumsuchen wurde folgender Apparat als zweckmäßig zur Ausführung der Destillation gefunden.

Als Destillationskolben diente ein Kjeldalkolben von 800 ccm Inhalt mit ziemlich langem Hals. Er war oben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung das Dampfzuleitungsrohr bis nahe auf den Boden des Kolbens führte, während in der anderen Bohrung der bei Stickstoffbestimmungen nach Kjeldal übliche Destillationsaufsatz steckte; das freie Ende des Destillationsaufsatzes war mit einem langen Schlangenkühler verbunden. Zum Auffangen des Destillates diente ein Becherglas von 2 Liter Inhalt, in welchem nachher auch die Fällung vorgenommen wurde. Eine Analyse mit Hilfe dieses Apparates wurde in folgender Weise durchgeführt. Die in ca. 200 ccm Wasser gelöste Menge des betreffenden Formiates wurde in den Destillationskolben gegeben, 10 ccm 50 prozentige Phosphorsäure hinzugefügt und Wasserdampf hindurchgeleitet. Der Wasserdampfstrom muß

[1]) A. a. O.

so reguliert werden, daß aus dem Destillationsaufsatz keine Flüssigkeit mit in den Kühler übergerissen wird, und daß aus dem unteren Ende des Kühlers keine Dämpfe entweichen. Das letztere kann sehr leicht vermieden werden, wenn man den Kühler möglichst lang wählt und für einen kräftigen Wasserstrom sorgt. Ferner ist darauf zu achten, daß sich die Flüssigkeit in dem Destillationskolben nicht durch Kondenswasser vermehrt; am günstigsten gestaltet sich die Destillation, wenn man während des Versuches die Flüssigkeit durch eine unter-



gestellte Gasflamme auf ca. $^1/_4$ ihres Volumens eindampfen läßt. Um zu sehen, ob die vorhandene Ameisensäure überdestilliert ist, fängt man 10 ccm des Destillates auf, fügt 1 Tropfen Phenolphtaleinlösung hinzu und titriert mit $^1/_{10}$n-Barytlauge; die Ameisensäure ist vollständig übergetrieben, wenn 10 ccm des Destillates nicht mehr als $^1/_2$ Tropfen $^n/_{10}$-Barytlösung erfordern, um bleibende Rötung zu erzeugen. Nach Beendigung der Destillation wird der Inhalt des Becherglases nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleinlösung mit Normalnatronlauge neutralisiert und dann die Bestimmung

Tabelle X.

Nr.	Angewandte Menge HCOOH g	Berechnete Menge Calomel g	Gefundene Menge Calomel g	Differenz Calomel g	Gefundene Menge HCOOH g	Differenz HCOOH g	Gefundene Menge HCOOH %	Differenz HCOOH %
47	0,2301	2,3545	2,3632	+ 0,0087	0,2310	+ 0,0009	100,37	+ 0,37
48	„	„	2,3466	— 0,0079	0,2293	— 0,0008	99,66	— 0,34
49	„	„	2,3492	— 0,0053	0,2296	— 0,0005	99,77	— 0,23
50	„	„	2,3574	+ 0,0029	0,2304	+ 0,0003	100,12	+ 0,12
51	„	„	2,3578	+ 0,0033	0,2304	+ 0,0003	100,14	+ 0,14
52	„	„	2,3596	— 0,0019	0,2299	— 0,0002	99,92	— 0,08

Tabelle XI.

53	0,9204	9,4193	9,4140	— 0,0053	0,9200	— 0,0004	99,95	— 0,05
54	„	„	9,4202	+ 0,0062	0,9206	+ 0,0002	100,00	+ 0,01
55	„	„	9,4206	+ 0,0013	0,9206	+ 0,0002	100,03	+ 0,03
56	„	„	9,4170	— 0,0023	0,9203	— 0,0001	99,99	— 0,01
57	„	„	9,4207	+ 0,0014	0,9207	+ 0,0003	100,03	+ 0,03

der Ameisensäure in der oben beschriebenen Weise vorgenommen.

Angewandte Menge Ameisensäure 0,4602 g. (Tabelle IX, Nr. 38—43.)

Der mittlere prozentuale Fehler beträgt bei dieser Versuchsreihe — 0,19%, der mittlere absolute Fehler — 0,0009 g. Dieser Fehler ist relativ hoch, verglichen mit den früher erhaltenen Resultaten; das liegt wahrscheinlich daran, daß diese die ersten Destillationsversuche waren, bei denen die besondere Übung noch fehlte. Die nächste Versuchsreihe, welche später unter genau denselben Umständen ausgeführt wurde, ergab bedeutend bessere Resultate. (Tabelle IX, Nr. 44—46) Bei diesen Analysen beträgt der mittlere prozentuale Fehler — 0,03%, der mittlere absolute Fehler — 0,0001 g.

Weiter wurden Versuche mit der Destillation kleinerer Mengen Ameisensäure unternommen. Angewandt 0,2301 g Ameisensäure. (Tabelle X, Nr. 47—52.) Hier beträgt der mittlere prozentuale Fehler ± 0,00%, und der mittlere absolute Fehler ± 0,0000 g.

Noch bessere Resultate wurden bei der Destillation größerer Mengen Ameisensänre erhalten; angewandt 0,9204 g Ameisensäure. (Tabelle XI, Nr. 53—57.)

Auch hier beträgt der mittlere prozentuale Fehler ± 0,00% und der mittlere absolute Fehler ± 0,0000 g.

Wenn man die bei der Destillation erhaltenen Ameisensäurebestimmungen mit denen ohne Destillation vergleicht, so sieht man, daß die Resultate ebenso genau sind, daß man also aus einer Flüssigkeit die Ameisensäure quantitativ abdestillieren kann.

Neuerung an der Küvette des Ultramikroskops;

von

C. Thomae.

Die Schlauchverbindung, die R. Zsigmondy ursprünglich zwischen Trichter und Beobachtungsrohr seiner Küvette herstellte, hat W. Biltz beseitigt und beide Glasteile aneinander geschmolzen.

Um auch den auf der anderen Seite des Gefäßes angebrachten Schlauch- und Klemmenverschluß entbehrlich zu machen, biege man, wie aus der Figur zu ersehen, das dort

befindliche Glasrohr im stumpfen Winkel nach oben und gebe dem aufwärts gerichteten Schenkel des nunmehr zur U-Röhre umgewandelten Gefäßes in Höhe der oberen Trichterhälfte eine etwa 2 cm herabreichende Biegung nach unten. Infolge dieser kleinen Änderung ist man in der Lage, beim Gebrauch der Küvette

ausschließlich in Glas

zu arbeiten.

Während des Füllens halte man das Beobachtungsrohr schräg, wodurch die Flüssigkeit rasch durch den Glasrohrschenkel abhebert.

Wie bei der seither gebräuchlichen Form des Gefäßes, lassen sich auch in der U-Küvette ohne Änderung ihrer Lage unter dem Mikroskop der Reihe nach verschiedene Flüssigkeiten untersuchen.

Will man demgemäß den Inhalt der Küvette wechseln, so hebert man die untersuchte Probe dadurch ab, daß man ein etwa 6 cm langes, beiderseits abgeschmolzenes Glasrohr, das etwas weiter ist, als der abwärts gerichtete Schenkelansatz, hierüber steckt und ohne Reibung daranhält, bis das Niveau im Trichter sehr tief steht.

Ist dieser Punkt erreicht, so fülle man die Küvette mit der Spülflüssigkeit, hebere von neuem ab usw.

Hier sei bemerkt, daß zu Anfang die Schenkelbiegung, gerade, wie man die Küvette bei der ersten Beschickung in der Hand gehalten hat, leer oder gefüllt sein kann. Ist jedoch die Flüssigkeit einmal aus dem im Halter befindlichen Gefäß in geschilderter Weise abgelassen, so bleibt bei entferntem Heberröhrchen der Schenkelansatz, sobald das Niveau bis zur Schenkelöffnung gesunken ist, ohne zu tropfen, stets gefüllt. Infolge dieses Umstandes kann man ein unterbrochenes Abhebern nach Belieben wieder aufnehmen.

Da nach R. Zsigmondy die zur Aufnahme von Kolloidsolen bestimmten Gefäße wegen des sich abreibenden und selbst in minimalsten Spuren störend wirkenden Glasstaubes keinen Schliff haben sollen, so empfiehlt sich ein solcher, wenn man die abgelassenen Flüssigkeiten nochmals gebrauchen will, für die Verbindung zwischen Schenkelende und Hilfsröhrchen nicht.

Als Material zur Herstellung der Hebervorrichtung wendet man zweckmäßig das nach R. Zsigmondy für die Berührung mit Kolloiden am geeignetste Jenaer Geräteglas an. Statt des Glasrohres läßt sich auch ein Glasstab zum Entleeren der Küvette verwenden, nur fließt hieran die Flüssigkeit etwas langsamer ab.

Will man, wie seither, mit Schlauch und Klemme arbeiten, so steht dem auch bei der U-Küvette nichts entgegen; diese zeigt sogar den Vorteil, daß bei ihr der Schlauch infolge seiner vertikalen Aufhängung vor störender Einknickung geschützt ist. — Auch mit einem Schlauch allein, den man über das Glasrohr zieht oder an dessen Öffnung hält, läßt sich die Flüssigkeit abhebern; hat man ihn befestigt,

so kann das Abfließen unterbrochen werden, indem man seine Wandung zwischen den Fingern zusammendrückt oder sein loses Ende hoch hebt.

Bei Beginn der Untersuchung muß natürlich der klemmenlose Schlauch abgenommen werden.

Soll das Gefäß leichtbewegliche und flüchtige Medien oder riechende Stoffe aufnehmen, so läßt es sich an beiden Enden mit Kork verschließen, nur muß es zuvor in die Hand genommen und durch Schräghalten im abwärts gerichteten Schenkelansatz entleert werden.

Marburg a. L., den 1. Oktober 1909.

Über Cyklobutanderivate, als Polymerisationsprodukte des Dicarboxylglutaconsäureesters;

von

Max Guthzeit, Arno Weiss[1]) und **Walther Schaefer.**[2])

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.)

Im Jahre 1901 wurde in einer vorläufigen Mitteilung[3]) berichtet, daß aus Dicarboxylglutaconsäureester bei jahrelanger Aufbewahrung, viel schneller aber unter dem Einfluß von Piperidin, sehr hübsche rhomboëderartige Kristalle vom Schmelzpunkt 103° gewonnen wurden, welche die gleiche prozentische Zusammensetzung des öligen Ausgangsmateriales, aber doppelte Molekulargröße hatten.

Bei der Hydrolyse mit Salzsäure konnten aus diesem Körper zwei isomere, zunächst als Biglutaconsäuren bezeichnete Verbindungen vom Schmelzpunkt 234° und vom Schmelzpunkt 197°—198° isoliert werden.

Alkalische Mittel dagegen bewirkten Depolymerisation und führten zur bekannten Glutaconsäure. (Schmelzp. 137°.)

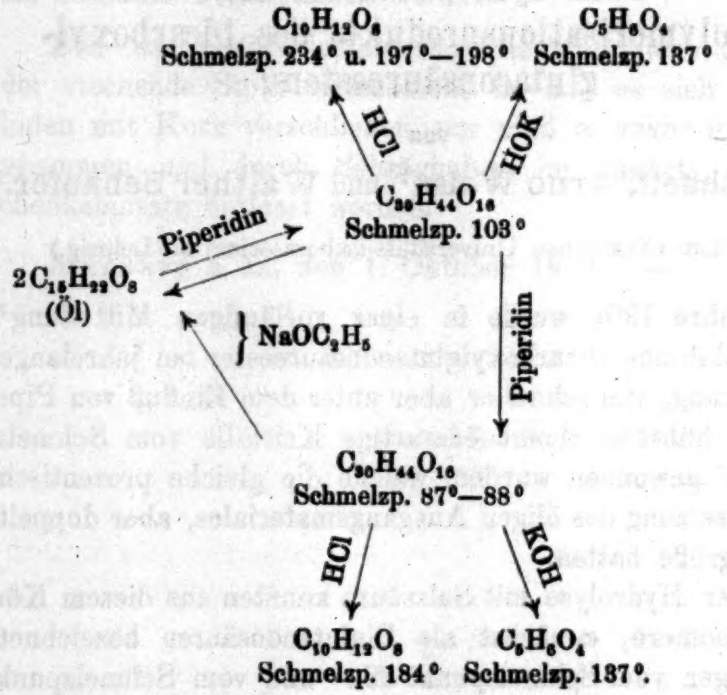
Als sehr überraschendes Resultat ergab sich weiter die Umwandlung des bei 103° schmelzenden bimolekularen Dicarboxylglutaconsäureesters in einen isomeren Ester vom Schmelzpunkt 87°—88° bei einfachem Stehenlassen in benzolischer Piperidinlösung; wobei als Nebenprodukt eine gewisse Menge Malonsäureester nachweisbar war.

Entsprechend den oben angeführten Tatsachen verlief auch auch bei diesem zweiten Isomeren die Hydrolyse mit Salzsäure normal und gab eine dritte Biglutaconsäure vom Schmelzpunkt 184°, während Natriumäthylat und Alkalien wieder depoly-

[1]) Inaug.-Dissert. 1902.
[2]) Inaug.-Dissert. 1907.
[3]) M. Guthzeit, Ber. 34, 675 (1901).

merisierten und Glutaconsäure (Schmelzpunkt 137°) gewinnen ließen.

Folgende experimentell nachgewiesenen Beziehungen finden also statt:



Ferner ließ sich auch der Isaconitsäureester (Monocarboxylglutaconsäureester) durch Piperidin und auch durch Diäthylamin polymerisieren, wobei das Produkt allerdings wieder ein Öl war, dessen Nachweis, als Bimeres des Ausgangskörpers, nach den üblichen Methoden Schwierigkeiten[1]) bereitete, aber diese Eigenschaft dokumentierte durch die Entstehung einer vierten Biglutaconsäure vom Schmelzpunkt 207° wieder bei der Hydrolyse mit Salzsäure, während alkalische Mittel wieder Glutaconsäure lieferten.

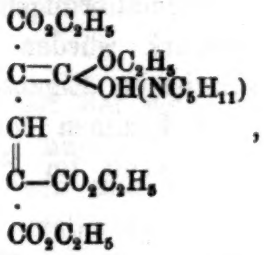
Alle drei Esterpolymerisationsprodukte erwiesen sich den spezifischen Reaktionen gegenüber: ohne Enolcharakter, sowie von gesättigter Natur, und dementsprechend konnte auch bei den vier genannten Biglutaconsäuren keine doppelte Kohlenstoffbindung festgestellt werden.

---

[1]) Ber. 31, 2755, Anmerkung.

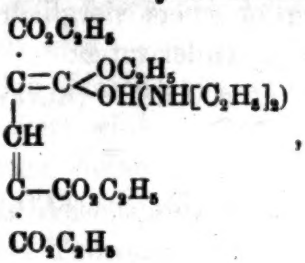
Im Laufe der Untersuchungen wurden ferner noch die folgenden Beobachtungen gemacht:

1. Piperidin, das für den Mono- und Dicarboxylglutaconsäureester so erfolgreich angewandte Polymerisationsmittel gibt neben dem bei 103° schmelzenden Bimerisationsprodukt stets eine stickstoffhaltige Verbindung, die einfach das in hübschen gelben Nadeln kristallisierende Piperidiniumsalz des Dicarboxylglutaconsäureesters:



vom Schmelzpunkt 94° war. Auf seine anscheinend nicht unwichtige Bedeutung, welche seine Entstehung bei dem Polymerisationsvorgang hat, kommen wir noch unten zu sprechen.

Hervorgehoben sei, daß nach unseren Versuchen Diäthylamin beim Dicarboxylglutaconsäureester nicht Polymerisation bewirkt, sondern nur das Diäthylammoniumsalz:

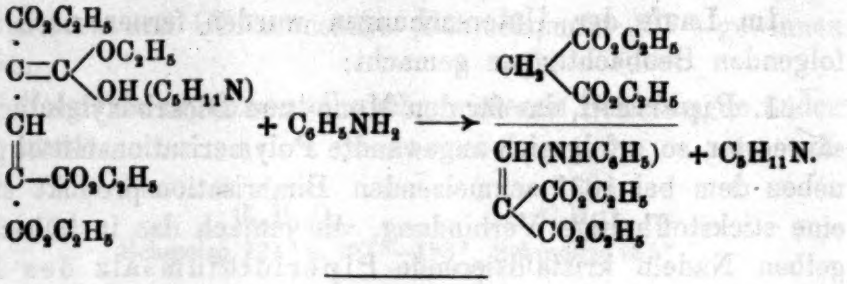


bildet.

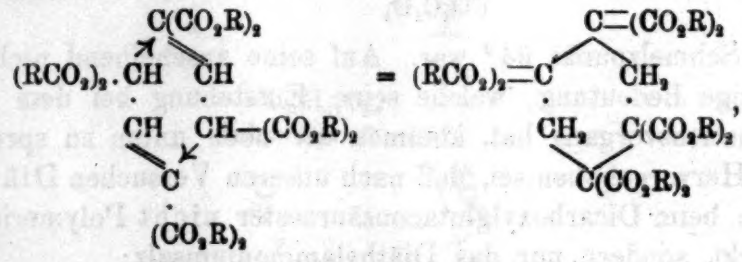
Ammoniak und Anilin verursachen sowohl bei den bimeren Estern (Schmelzpunkt 103° und 88°), als auch bei den letzterwähnten Salzen: Sprengungen der Kohlenstoffkette, wie sie zuerst beim Dicarboxylglutaconsäureester mit Ammoniak von Ruhemann[1]) und Morrell und mit Anilin von Band[2]) aufgefunden wurden. Beim Piperidinium- und analog auch beim Diäthylammoniumsalz ist der Vorgang, wie nachstehend, zu veranschaulichen:

---

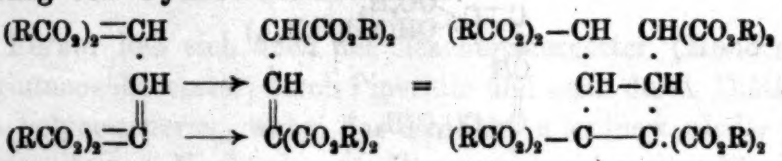
[1]) Journ. Chem. Soc. 1891, S. 743; 1892, S. 791 und 1893, S. 374.
[2]) Ann. Chem. 285, 133 (1895).



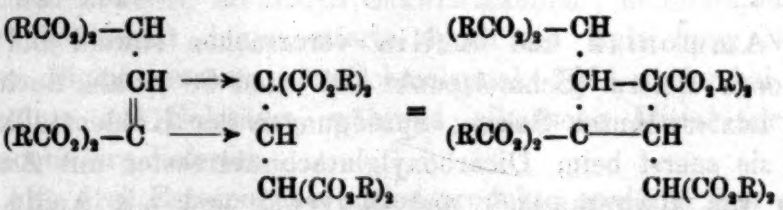
Als naheliegendste Formulierungen der Bimerisation des Dicarboxylglutaconsäureesters würden nun, unter Berücksichtigung der oben skizzierten Eigenschaften der Polymerisationsprodukte, in Frage kommen entweder die Entstehung von Hexamethylenderivaten im Sinne der Formelbilder $R = C_2H_5$):



oder die Vereinigung zu einem viergliedrigen Ringe, d. h. die Bildung von Cyklobutanderivaten:



beziehungsweise:

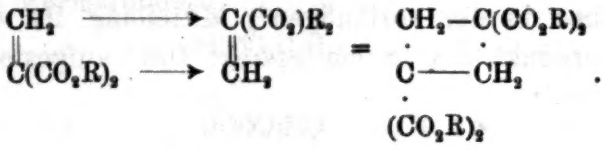


Gegen das Vorliegen eines Hexamethylenringes sprechen aber, als gewichtigste Gründe,

1. die nachgewiesene Existenz von zwei isomeren bimeren Estern und

2. die leichte Depolymerisierbarkeit der beiden Isomeren schon durch Natriumäthylat bei Zimmertemperatur.

Die Entstehung eines Cyklobutanderivates jedoch verliert ihre Auffälligkeit, wenn man den Mono- bzw. Dicarboxylglutaconsäureester als malonisierten Methylenmalonsäureester auffaßt und in Betracht zieht, wie nach Perkin[1]) und Bottomley, nach Zelinsky[2]) und nach Komppa[3]) sich der Methylenmalonester selbst ungemein leicht polymerisiert:



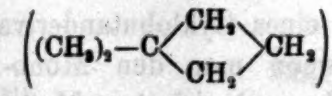
Übereinstimmend mit der Annahme eines solchen Polymerisationsvorganges ist nun bei den Produkten die Möglichkeit von Isomeren gegeben und die eigenartige Wirkung des Natriumäthylates wird verständlich. Die vorhandenen Methinwasserstoffatome der Malonesterreste bieten leichte Angriffsstellen und nur die glatte Spaltung des Moleküls ist schließlich ein Punkt, dessen Erklärung einige Schwierigkeiten bereitet.

Bedenkt man aber, daß nach der v. Bayerschen Spannungstheorie die Kohlenstoffbindungen in den Cyklobutanderivaten als vermältnismäßig lose anzusehen sind — welche Verkettungsart hier noch durch die Anhäufung von Carboxylgruppen verstärkt sein wird — so darf man ungezwungen annehmen, daß durch den Eintritt von zwei Natriumatomen das Molekül so weit gelockert wird, um Spaltung, im umgekehrten Sinne seiner Entstehung, hervorzurufen.

Zu gunsten dieser Anschauung, daß die mehr oder weniger leichte Sprengung des Tetramethylenringes durch die daran befindlichen Gruppen bedingt ist, spricht im vorliegenden Falle das Resultat der Verseifung mit sauren Mitteln, wobei so ringfeste Säuren erhalten werden, daß selbst solche Reagentien, wie konzentrierte Salpetersäure, kaum einen Eingriff mehr hervorrufen. Ganz ähnliche Erscheinungen lehrt v. Bayer in den Abbauprodukten des Pinens kennen, wo gezeigt wird, daß die Picean-[4])

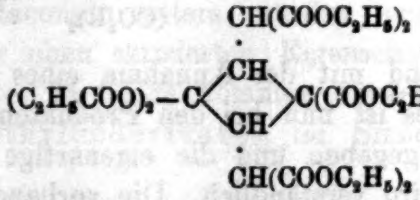
---

[1]) Journ. Chem. Soc. 82, 294 (1900).
[2]) Ber. 22, 3294 (1889).
[3]) Chem. Centralbl. 1898, II, S. 1168.
[4]) Ber. 29, 2775 (1896).



Derivate je nach der Gruppierung der am Ringe befindlichen Reste große oder gar keine Neigung zur Molekülspaltung aufweisen.

Nach diesen Überlegungen und unter Hinweis auf das noch nachstehend beschriebene Tatsachenmaterial stehen wir nicht an, die schon in der vorläufigen[1]) Mitteilung für das Polymerisationsprodukt vom Schmelzpunkt 103° aufgestellte Konstitutionsformel:



aufrecht zu erhalten und den Ester nach der Genfer Nomenklatur zu benennen: 1, 3-Dimethylkyclobutan-1′, 1′, 2, 2, 3′, 3′, 4, 4-oktocarbonsäureoktoäthylester oder nach der gewöhnlichen Nomenklatur: Cyklobutan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäure-2, 4-dimalonsäureokthoäthylester.

Ob die Isomerie des zweiten Esters vom Schmelzpunkt 88° in Strukturverschiedenheit, im Sinne des vorher oben gegebenen Formelbildes, oder in stereochemischen Verhältnissen, durch Vorliegen von cis-trans Modifikationen, begründet liegt, das muß vorläufig noch dahingestellt bleiben.

Das Fehlen von enolartiger Natur in den beiden Estern darf angenommen werden: durch das Ausbleiben jeder Verfärbung mit ätheralkoholischem Eisenchlorid und die Nichtgewinnbarkeit von Kupferverbindungen.

Die gesättigte Natur dieser Cyklobutanester wurde außer mit der v. Bayerschen Oxydationsprobe noch erwiesen durch ihre Unreduzierbarkeit mittels Zinkstaub und Eisessig, ferner durch Nichtaddierbarkeit von Brom und endlich auch durch einen Bestimmungsversuch der Molekularrefraktion des bei 103° schmelzenden Esters.

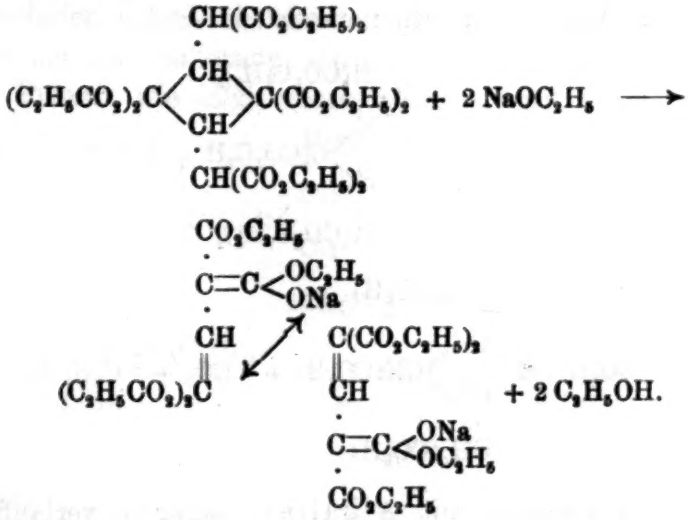
Auf die Abwesenheit von Ketongruppen durfte geschlossen werden durch das indifferente Verhalten gegenüber von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazidchlorhydrat.

---

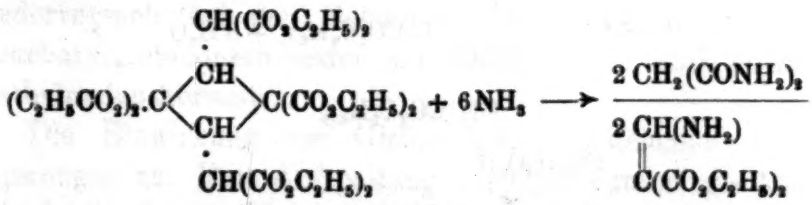
[1]) M. Guthzeit, Ber. 34, 678 (1901).

Gegen das Vorhandensein lactonartiger Sauerstoffbindungen bzw. eines Brückensauerstoffatomes sprach durchaus das Verhalten gegen Alkalihydratlösungen, welche bei Zimmertemperatur nur außerordentlich langsam angreifen.

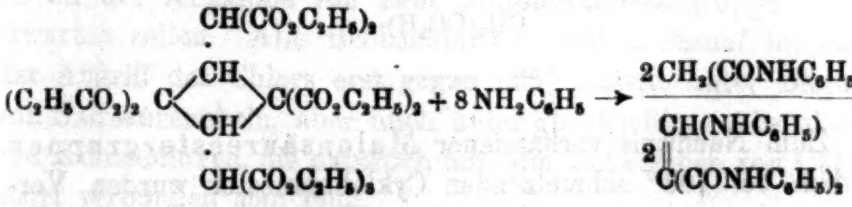
Es muß die schnelle und glatte Einwirkung von alkoholischem Natriumäthylat ihren Ausdruck finden in den nachstehenden Formelbildern:



Ähnlich ist nun auch das Verhalten gegen konzentriertes alkoholisches Ammoniak bei mehrwöchentlichem Stehen des Gemisches aufzufassen:



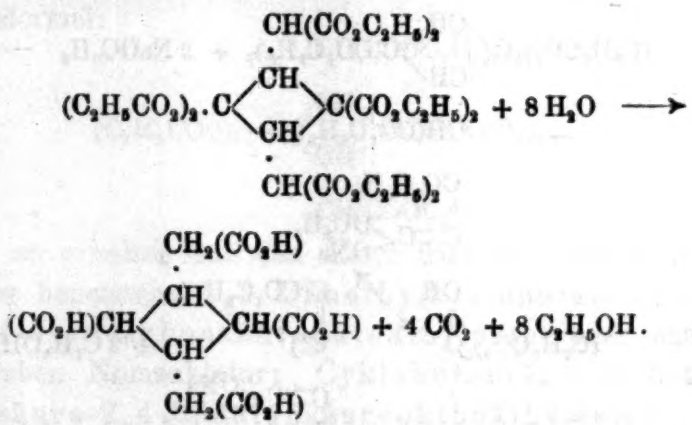
Analog läßt sich dann ferner die, aber erst bei 140°—150°, mit Anilin eintretende Zersetzung formulieren:



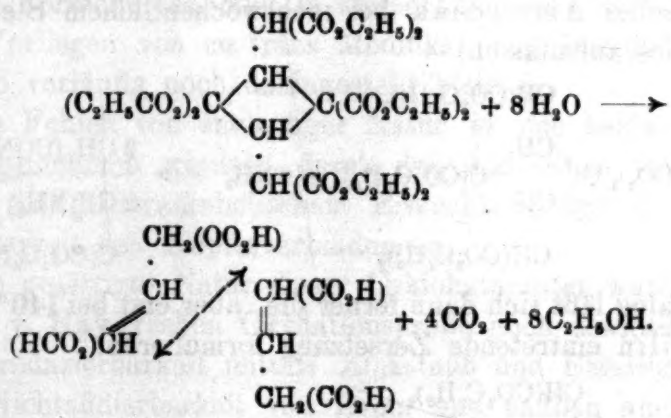
Die Hydrolyse der beiden isomeren Ester und der polymerisierten Isaconitsäureester mit konzentrierter Salzsäure

führte, wie schon erwähnt, zu vier isomeren vierbasischen sog. Biglutaconsäuren, die als Cyklobutan-1, 3-dicarbonsäure-2, 4-diessigsäuren anzusehen sind, die zum Teil durch Darstellung von Derivaten charakterisiert wurden, über deren unterscheidende Isomerieverhältnisse aber noch nichts ausgesagt werden kann.

Der Vorgang läßt sich gegenwärtig nur einfach in nachstehender Weise veranschaulichen:



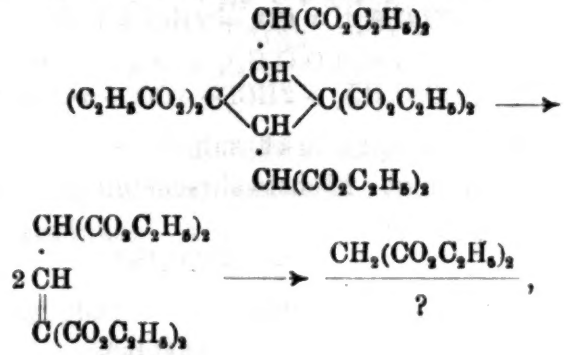
Die Verseifung mit Alkalien dagegen verläuft, unter Ringspaltung, Glutaconsäure bildend:



Zum Nachweis vorhandener Malonsäureestergruppen in dem bei 103° schmelzenden Cyklobutanester wurden Versuche angestellt, die sich bezogen: 1. auf die Gewinnung von alkylierten Substitutionsprodukten und 2. von halogenierten Derivaten bei Einwirkung von Chlor und Brom.

Wurden hierbei nun auch meistens nicht glatte Reaktionen erzielt, so konnten doch die Produkte fast immer mit der Cyklobutanformel ungezwungen erklärt werden und somit zu ihrer Bestätigung dienen.

Alkylierungsversuche mit Jodäthyl und Zink nach Hofmann[1]) und Daimler[2]) zu denen bei der depolymerisierenden Wirkung des Natriumäthylats die Zuflucht genommen wurde, verliefen jedoch ebenfalls nicht ohne Ringspaltung und wird man bei der Isolierung von Diäthylmalonsäureester sich den Prozeß, wie folgt, vorzustellen haben:



und weiter:

$$CH_2(CO_2C_2H_5)_2 + 2\,Zn + 4\,JC_2H_5 \longrightarrow C(C_2H_5)_2(CO_2C_2H_5)_2 + 2\,ZnJ_2 + 2\,C_6H_6.$$

Als Stütze für einen derartigen Reaktionsverlauf ergab ein Sonderversuch bei der Behandlung von frisch dargestelltem Dicarboxylglutaconsäureester mit Jodäthyl und Zink ebenfalls Diäthylmalonsäureester.

Die Einwirkung von Chlor ließ nachstehende Schlußfolgerungen zu. Eine Aufspaltung des Cyklobutanringes konnte nicht konstatiert werden, ebensowenig allerdings auch eine einfache Substitution der Wasserstoffatome durch Chlor, wie man sie bei der Annahme von zwei Malonsäureestergruppen hätte erwarten sollen. Alle Beobachtungen deuten darauf hin, daß der Angriff des Chlors erst gegen 125° eintritt unter Bildung von Salzsäurenebeln, aber auch unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd, die natürlich mit dem Entweichen von Chloräthyl verbunden sein muß.

---

[1]) Ann. Chem. **200**, 73 (1880).
[2]) Ann. Chem. **249**, 173 (1888).

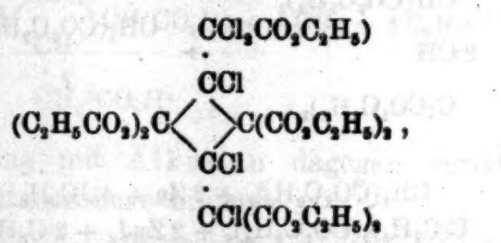
So war es schwierig, zu reinen Produkten zu gelangen, da die stets zunehmende Aufnahme von Chlor zu farblosen harzartig eintrocknenden Massen führte, die es nicht gelang durch lange fortgesetzte Chlorierung zu einem einheitlichen Endprodukt zu bringen.

Unter genau eingehaltenen, im experimentellen Teile näher beschriebenen Bedingungen konnten aber schließlich doch zwei kristallinische Chlorverbindungen erhalten werden, deren Entstehung man sich nach den Gleichungen vorstellen kann:

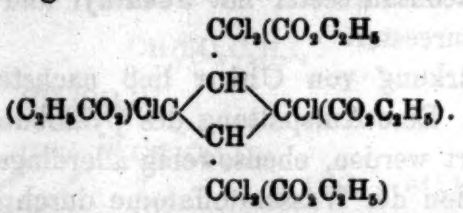
I. $$C_6H_4(CO_2C_2H_5)_8 + 5Cl_2 \longrightarrow C_6Cl_5(CO_2C_2H_5)_7 + CO_2 + 4HCl + C_2H_5Cl.$$

II. $$C_6H_4(CO_2C_2H_5)_8 + 6Cl_2 \longrightarrow C_6H_2Cl_4(CO_2C_2H_5)_4 + 2HCl + 4CO_2 + 4C_2H_5Cl.$$

Dem **Pentachlorprodukt** sub. I, welches bei 204° bis 205° schmilzt, kommt höchstwahrscheinlich die Konstitution zu:



und dem bei 178°—180° schmelzenden **Hexachlorprodukt** sub. II, dessen Molekulargewicht auch kontrolliert wurde, erteilen wir mit einiger Reserve die Konstitutionsformel:

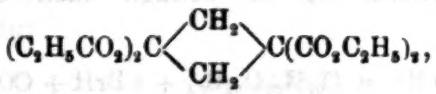


Dieser Verlauf der Chlorierung steht nicht im Widerspruch mit dem Vorhandensein von Malonestergruppen, wenn man sich daran erinnert, daß nach **Conrad**[1]) und nach **Bischoff**[2]) und **Rach** Chlor Äthantetracarbonsäureester, $(C_2H_5CO_2)_2-CH-CH(CO_2C_2H_5)_2$ erst gegen 200° und dann unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlendioxyd angreift unter Bildung von $C_2H_5CO_2-CCl_2-CH(CO_2C_2H_5)_2$.

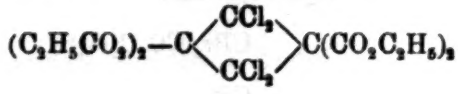
---

[1]) Ber. 14, 618 (1881). [2]) Ber. 17, 2787 (1884).

Um einen weiteren Vergleichsfall noch zu haben, ließen wir Chlor auf Cyklobutan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäureester:

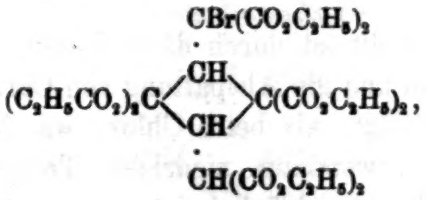


einwirken und konstatierten, daß hier gegen 150° nur Salzsäure, aber keine Kohlensäure sich entwickelte und schließlich ein äußerst zäher Sirup erhalten wird, dessen Chlorgehalt gut stimmte zu dem Tetrachlorprodukt:



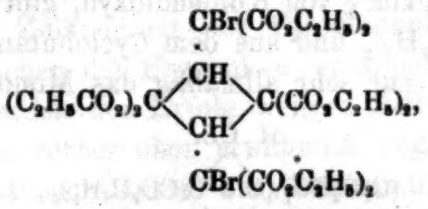
Klarere Resultate für die Anwesenheit von Malonestergruppen im 103°-Körper durch die Bildung von normalen Substitutionsprodukten erhielten wir bei den Reaktionen mit Brom.

So gelang glatt bei Bromierung in siedender Chloroformlösung und im direkten Sonnenlicht die Darstellung eines Monobromsubstitutionsproduktes (vom Schmelzpunkt 78° bis 80°), dem zweifellos die Konstitution zukommt:



da es bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig wieder den bei 103° schmelzenden Ester zurückgab.

Als Nebenprodukt und außerdem bei Weiterbromierung des isolierten Monoproduktes entstand dann auch ein Dibromester vom Schmelzpunkt 147°—148°:



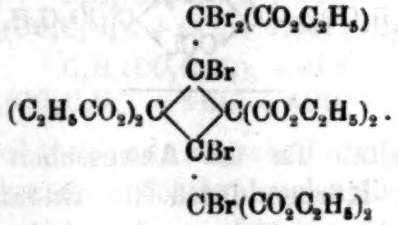
Bei Anwendung von siedender Eisessiglösung konnte ferner eine Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{27}H_{35}O_{14}Br_5$, die

bei 215°—217° schmilzt und deren Molekulargewicht bestimmt wurde, erhalten werden.

Ihre Entstehung ist zu denken nach der empirischen Gleichung:

$$C_{30}H_{44}O_6 + 5\,Br_2 = C_{27}H_{35}O_{14}Br_5 + 4\,BrH + CO_2 + C_2H_5Br,$$

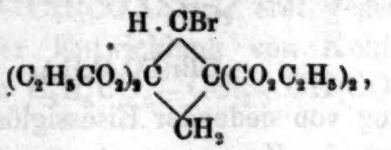
da entweichende Kohlensäure auch nachgewiesen wurde. Der Prozeß ist also hier in gewisser Analogie mit den Chloreinwirkungen verlaufen und darf man das Produkt mit hoher Wahrscheinlichkeit konstituieren als:



Schließlich entstanden, als Produkte noch weiter gegangener Bromierung, ebenfalls in Analogie mit den Chlorierungsversuchen, dickflüssige Öle, die nach einigen orientierenden Bromgehaltbestimmungen auf Gemische von durch Carboxäthylabspaltung stark an Brom angereicherten Verbindungen deuteten.

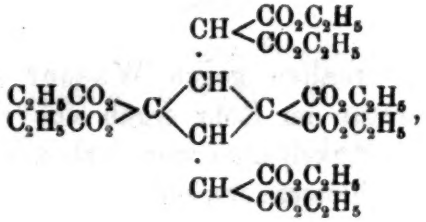
Sicher festgestellt ist durch diese Versuche, daß die Substitution von Brom und die Abspaltung von Carboxäthylgruppen viel langsamer erfolgt, als beim Chlor, was bei der milderen Einwirkungsart (Anwendung niedriger Temperatur und von Lösungsmitteln) leicht erklärlich ist.

Auch hier wollten wir einige Vergleichsmomente haben und ermittelten in oberflächlich angestellten Versuchen, daß beispielsweise Dicarboxylglutaconsäureester mit Brom in siedender Chloroformlösung bei zerstreutem Licht sehr glatt, ohne jede Entwicklung von Kohlendioxyd, gibt $CBr(CO_2C_2H_5)_2 - CH{=}C(CO_2C_2H_5)_2$ und aus dem Cyclobutan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäureester nur sehr allmählig das Monobromprodukt:



gebildet wird.

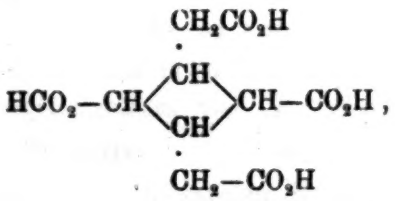
So ist auch aus diesen letzterwähnten Beobachtungen die Schlußfolgerung zulässig, daß in dem 103°-Körper eine verschiedene Bindungsart der Carboxäthylgruppen vorliegt, die in dem Formelbilde:



zweckentsprechenden Ausdruck findet.

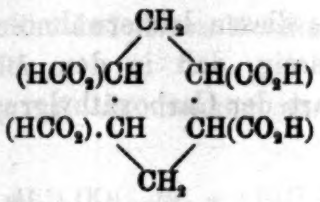
Eine Reihe von Versuchen wurde noch mit den von dem bimeren Ester (Schmelzp. 103°) derivierenden isomeren Säuren: $C_6H_8(COOH)_4$ vom Schmelzpunkt 197°—198° und 234° angestellt, um hierdurch auch noch neue Gesichtspunkte für ihre Cyklobutannatur zu gewinnen.

Der Einfachheit und Kostspieligkeit des Materiales wegen wurde aber dazu das diese beiden als 1,3-Dimethylcyklobutante-1′, 2, 3′, 4-tetracarbonsäuren:



enthaltende, zwischen 195°—220° schmelzende Gemisch verwandt.

Konnten nun zwar auch nicht ausschlaggebenden Tatsachen für die Zulässigkeit der Cyklobutanformeln ermittelt werden, so sprachen die Ergebnisse wenigstens nicht dagegen und hatten außerdem den Erfolg, weitere überzeugende Gründe, außer den schon vorher oben erwähnten, gegen die Auffassung der Polymerisationsprodukte als Abkömmlinge eines Hexamethylenringes, also gegen die Konstitutionsformel der Tetracarbonsäuren:

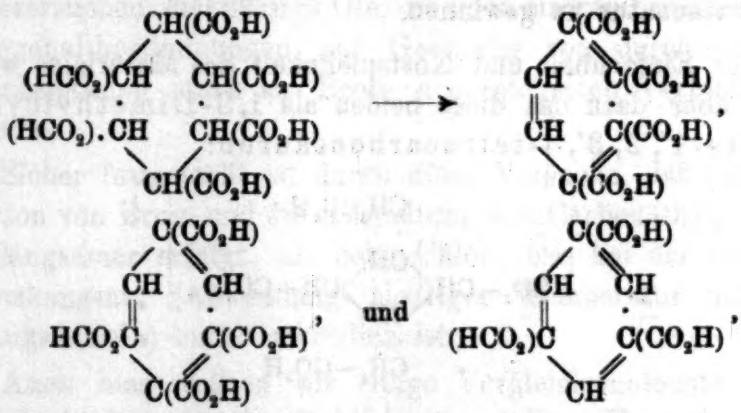


beizubringen.

1. Bei dem Verhalten gegen Wasser bzw. Salzsäure bei hoher Temperatur im Rohr ergab sich eine gleiche weitgehende Bindungsfestigkeit aller vier Carboxylgruppen im Molekül, wonach ausgeschlossen erscheint, daß zwei an demselben Kohlenstoffatom sitzen.

2. Das Verhalten gegen Oxydationsmittel zeigt eine außerordentliche Beständigkeit der bimeren Säuren, was als ein wichtiges Moment für die Annahme einer Ringkonstitution des Moleküles angesehen werden darf.

3. Das Verhalten gegen heiße konzentrierte Schwefelsäure, wodurch v. Bayer[1]) die Hydromellithsäure überführen konnte in Prehnit, Mellophan- und Trimesinsäure:



ließ bei genauer Einhaltung des Verfahrens auch nicht einmal spurenweise Säuren des Benzols nachweisen, sondern führte völlige Verkohlung herbei.

4. Ein Versuch zur Gewinnung des den Biglutaconsäuren zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffes durch trockene Destillation der Silbersalze gab leider kein Produkt einheitlicher Natur und zur weiteren Bearbeitung war seine Menge zu gering.

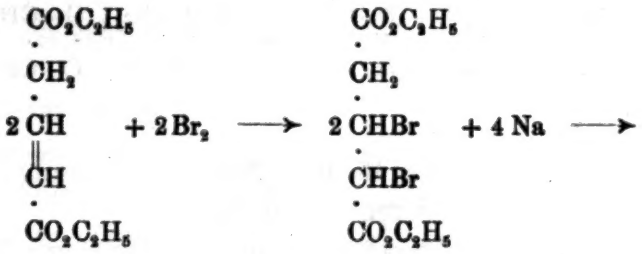
---

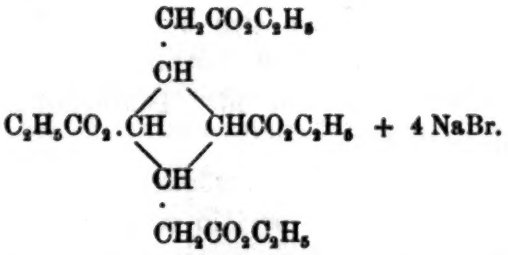
[1]) Ann. Chem., Suppl. 7, 1; und Ann. Chem. 166, 325.

Schließlich wurde noch versucht, auf synthetischem Wege die Cyklobutannatur der Polymerisationsprodukte nachzuweisen.

Diese Absicht zu verwirklichen gelang nicht, doch sei hier in Kürze der dabei gemachten Erfahrungen Erwähnung getan.

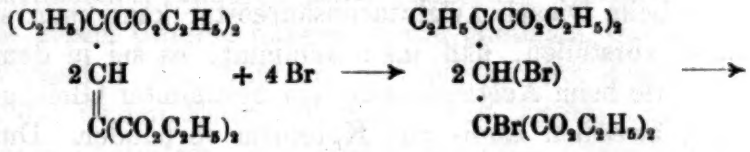
1. Zunächst hoffte man, eine Synthese im Sinne der folgenden Gleichung realisieren zu können:

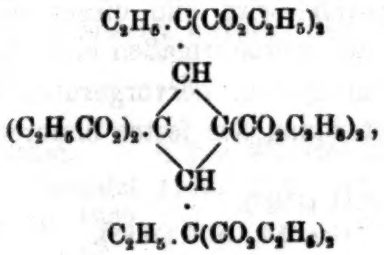




Diese Darstellung des α, β-Dibromglutarsäureesters ging glatt vor sich, da aber weder molekulares Silber, noch Zinkstaub das Brom herausnahmen, so wurde dies mit Natrium bewerkstelligt, aber unter den bromfreien Produkten zwar nach ihrer Verseifung mit Salzsäure viel Glutaconsäure, aber keine Biglutaconsäure nachzuweisen.

2. Versuche nach dem folgenden Reaktionsschema:





versagten schon daran, daß es nicht gelang, an den Äthyldicarboxylglutaconsäureester, der nach Guthzeit[1]) und Dressel glatt darstellbar, Brom in genügender Menge zu addieren.

3. Versuche, aus einem darzustellenden Dibromsubstitutionsprodukt des Butanhexacarbonsäureesters[2]) unter Herausnahme des Broms Ringschluß zu erzwingen im Sinne der Formeln:

$$\begin{matrix}(CO_2C_2H_5)_2\\ \cdot\\ C{-}CHBr(CO_2C_2H_5)\\ \cdot\\ C{-}CHBr(CO_2C_2H_5)\\ \cdot\\ (CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} + 2\,Na \longrightarrow \begin{matrix}(C_2H_5CO_2)_2.C{-}CH(CO_2C_2H_5)\\ \cdot\quad\cdot\\ (C_2H_5CO_2)_2.C{-}CH(CO_2C_2H_5)\end{matrix},$$

mißlangen ebenfalls wegen der geringen Neigung des Butanesters, Brom substituieren zu lassen.

4. Weder Glutaconsäure, noch Aconitsäure-Maleinsäure- oder Fumarsäureester ließen sich bei Innehaltung der für den Dicarboxylglutaconsäureester in Betracht kommenden Versuchsverhältnisse mittels Piperidin oder Diäthylamin in ätherischer Mischung polymerisieren.

5. Ebenso war es nicht möglich, den Äthyldicarboxylglutaconsäureester durch Piperidin zu bimerisieren.

Diese Beobachtung ist von theoretischem Interesse für das Zustandekommen der Polymerisation insofern, als man folgern muß, daß das Vorhandensein der Enolgruppe:

$$\begin{matrix}\cdot\,CO_2C_2H_5\\ \cdot\\ -C{=}C{<}^{OC_2H_5}_{OH},\\ |\end{matrix}$$

eine bedeutungsvolle Rolle dabei spielt.

Die Begünstigung des Bimerisationsvorganges durch Piperidin beim Dicarboxylglutaconsäureester kann man sich nun wohl so vorstellen, daß man annimmt, es sei in dem Ester, ebenso wie beim Acetessigester, ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen Enol- und Ketoform vorhanden. Durch den Zusatz von Piperidin wird nun dieser nach der Enolform hin verschoben, so daß gewissermaßen eine stete Übersättigung von Enolester in dem System hervorgerufen und dadurch die Bildung und Ausscheidung des festen bimeren Produkts, das nach

[1]) Ber. **23**, 3181 (1890).

[2]) Bischoff, Ber. **16**, 1016 (1883).

dem obigen Versuch nur aus der Enolform entsteht, infolge einer Art katalytischer Wirkung, beschleunigt wird.

Vorübergehende Entstehung einer additionellen Piperidiniumverbindung bildet also höchstwahrscheinlich das Zwischenprodukt für den Cyklobutanester.

6. Polymerisationsversuche nach Wieland[1]), der mittelst Essigsäureanhydrid aus Benzylidenacetophenon ein Cyklobutanderivat gewinnen konnte:

$$2\,C_6H_5-CH=CH.COC_6H_5 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5-CH-CH-COC_6H_5 \\ C_6H_5-CH-CH-COC_6H_5 \end{matrix},$$

versagten beim Glutaconsäureester.

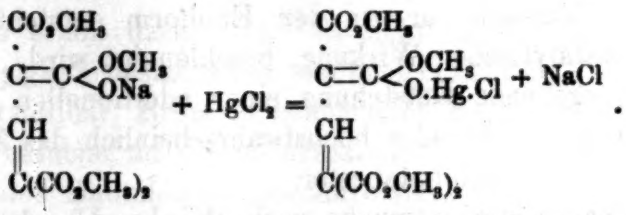
Und ebenso wenig gelang es, durch andauernde intensive Sonnenbelichtung diesen Ester zu polymerisieren, wie das Riiber[2]) beim Zimmtsäureester und bei der Cinnamylidenmalonsäure[3]) gelungen war.

Anhangsweise[4]) wird dann noch berichtet über Versuche, die vom Dicaboxylglutaconsäuremethylester ausgingen und in der Absicht unternommen wurden, Kenntnis zu gewinnen, ob bei der Verwendung dieses Esters in der dem Äthylester analogen Verarbeitung auf seine Polymerisationsprodukte sich Vorzüge in Beziehung auf gutes Kristallisationsvermögen, besserer Ausbeuten oder leichterer Gewinnung der betreffenden Produkte ergeben würden. Diese Erwartung traf aber nicht; zu so war beispielsweise der Aci-dicarboxylglutaconsäuremethylester auch nur ein sehr dickflüssiges Öl, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Als Nachteil gegenüber der Natriumverbindung des Äthylesters ergab sich die viel leichtere Löslichkeit des entsprechenden Methylesterprodukts in Methylalkohol, wodurch seine Isolierung erschwert wurde.

Bei diesen Untersuchungen wurde gefunden, daß das sonstige Verhalten der Natrium- und ebenso der Kupferverbindungen der beiden Ester viel Ähnlichkeit zeigte, dagegen bei den Quecksilbersalzen sich bemerkenswerte Unterschiede ergaben. So konnte nachgewiesen werden, daß nur die folgende Umsetzung stattfindet:

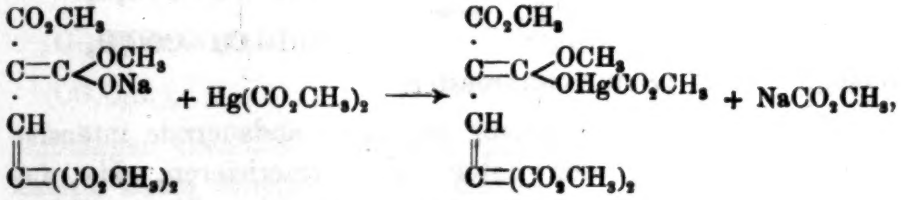
---

[1]) Ber. 37, 1147 (1904). [2]) Ber. 35, 2908 (1902).
[3]) Kohler, Chem. Centralbl. 1902, [2] S. 1047.
[4]) Schäfer, Dissertat. 1907.



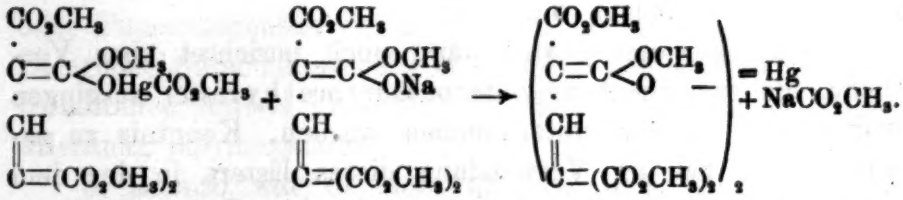
Die Bildung der neutralen Merkuriverbindung gelang dagegen erst über ein vorher dargestelltes Mercuriacetatprodukt:

I.



und

II.



Unterschiedlich konnte bei dem Dicarboxylglutaconsäureäthylester die Mercuriacetatverbindung gar nicht erhalten werden, sondern es entstand unter den gleichen Reaktionsbedingungen sofort die neutrale Mercuriverbindung, als ein schwach gelbgrünes Öl.

Wendet man auch einen sehr großen Überschuß von Mercuriacetat gegenüber dem Natriumester an, so gewinnt man doch als Hauptprodukt wieder die Verbindung: $Hg(C_{15}H_{21}O_8)_2$ und als Nebenprodukt eine in feinen Nadeln kristallisierende Quecksilberverbindung, deren Analyse auf die komplizierte Zusammensetzung:

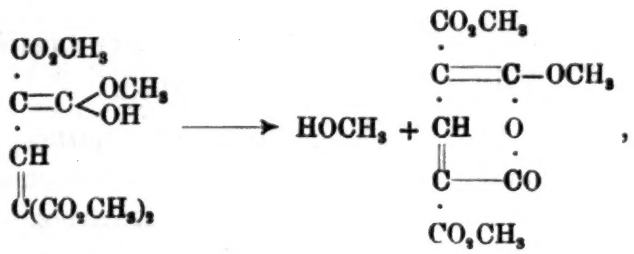
$$C_{15}H_{20}O_8Hg(OH)_2,\ 3\,HgC_2H_3O_2.$$

hindeuten würde und damit an die von E. Biilmann[1]) mit ungesättigten Säuren gewonnenen Hydroxymercuriadditionsprodukte erinnert.

In vollständiger Übereinstimmung mit dem Dicarboxylglutaconsäureäthylester ging auch der Methylester beim Erhitzen über nach dem Formelschema:

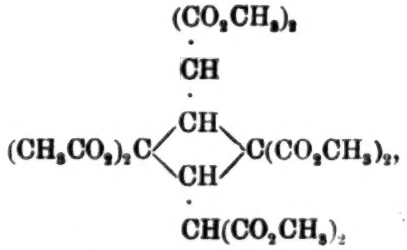
---

[1]) Ber. 35, 2571 (1902).



in Methoxylcumalindicarbonsäuredimethylester (Schmelzpunkt 128°—129°).

Und ebenso polymerisierte ihn Piperidin zu Cyklobutan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäure-2, 4-dimalonsäuremethylester:

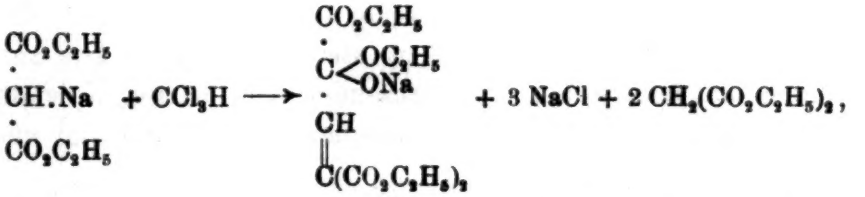


dessen Schmelzpunkt bei 221°—222° lag.

Experimenteller Teil.

Herstellung des Dicarboxylglutaconsäureesters.

Der nach dem Reaktionsschema sich bildende Natriumester[1]):



dessen Ausbeute an aus Alkohol umkristallisierter Verbindung i. D. 50 g aus 100 g Malonsäureester betrug, lieferte bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure i. D. 44 g reinen Ester.

---

[1]) Conrad u. Guthzeit, Ann. Chem. 222, 249 (1883); Guthzeit und Dressel, Ber. 22, 1413 (1889); Coutelle, dies. Journ. [2] 73, 49 (1906).

Polymerisation des Dicarboxylglutaconsäureesters durch wenig Piperidin.

Nachdem es R. Schiff[1]) gelungen war, mittels Piperidin die beiden tautomeren Formen des Acetessigesters zu gewinnen, lag es nahe, die Versuche auch mit dem Dicarboxylglutaconsäureester vorzunehmen, um auf diese Weise dieselben Kristalle zu erhalten, die sich nach jahrelangem Aufbewahren[2]) aus diesem flüssigen Ester gebildet hatten und ihrem Verhalten nach anfänglich für die aus der Enolform umgewandelte echte Esterform gehalten wurden.

Nach vielen Vorversuchen, die sich besonders auf die Variierung des Mengenverhältnisses zwischen Ester und Piperidin bezogen, ergab sich als die rationellste Methode zur Darstellung des Bimerisationsproduktes, d. h. des

Cyclobutan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäure-2, 4-dimalonoktoäthylesters

das folgende Verfahren:

30 g Ester werden mit 20—25 ccm Äther gemischt und mit 25 Tropfen (ca. 0,65 g) Piperidin versetzt. Aus der gelbgefärbten und stark verdickten Flüssigkeit, die man zur gleichmäßigen Durchmengung gut durchgerührt hat, sind nun nach vier Wochen ungefähr 50% des Esters auskristallisiert und nach weiteren drei Wochen noch etwa 25—30%. Der Rest der Flüssigkeitsmasse ist jetzt äußerst verdickt und dunkel geworden und schied nun weiter keine Kristalle mehr ab. Die Untersuchung dieser Mutterlaugen steht noch aus. Die ausgeschiedenen kompakten, glasglänzenden sehr harten Kristalle werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Die Umwandlung wurde der Zeit nach beschleunigt, wenn man die ausgeschiedenen Krstalle öfters entfernte und die Ätherlösung für sich weiter stehen ließ.

Scheidet sich infolge ungenügenden Durchmischens beim Hinzutropfen von Piperidin zur ätherischen Mischung des Dicarboxylglutaconsäureesters neben dem genannten Hauptprodukt

---

[1]) Ber. 31, 601 (1898). [2]) Ber. 31, 2753 (1899).

eine in feinen gelben Nadeln kristallisierende Verbindung ab, so geht auch dieses Piperidiniumsalz — wir kommen weiter unten auf seine Beschreibung zu sprechen — nach etwa 7 bis 8 Wochen vollständig in den dimolekularen Ester über.

Eigenschaften des so erhaltenen Produktes.

Es schmilzt glatt bei 103° und gibt die folgenden Analysenwerte:

1. 0,1221 g lieferten 0,0730 g H_2O und 0,2439 g CO_2.
2. 0,1211 g lieferten 0,0738 g H_2O und 0,2420 g CO_2.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_8$:	Gefunden: 1.	2.
C	54,54	54,48	54,50 %
H	6,67	6,64	6,77 „ .

Die Analysenzahlen entsprechen also denen des Dicarboxylglutaconsäureesters.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol aber beweist die Formel: $C_{36}H_{44}O_{16}$.

L =	16,2756 g	16,2756 g
δ =	0,0738 g	0,1442 g
Δ =	0,035°	0,0725°
K =	50	50.

$$M = K \cdot \frac{\delta}{\Delta L} .$$

Berechnet:	Gefunden:	
660	651	661.

Die Verbinduug kristallisiert in wohl ausgebildeten triklinen Formen von gipsähnlichem Habitus[1]) $\infty\breve{P}.\infty P.\infty P$. Die positiven Pyramiden zurücktretend. Auf $P\infty$ ca. 36°, auf oP ca. 45° Auslöschung. In Alkohol und Äther ist sie in der Kälte schwer löslich, dagegen leicht in der Hitze. Sehr leicht löst sie sich in Benzol, Aceton und Chloroform. Von Petroläther wird sie kaum aufgenommen. Leicht löslich ist sie auch in konzentrierter Schwefelsäure, aus deren Lösung beim Aufgießen auf Eis sie sich unverändert mit dem Schmelz-

[1]) Für diese kristallographische Notiz sei Herrn Dr. Reinisch, 1902 Assistent am mineralogischen Institut in Leipzig, auch an dieser Stelle bestens gedankt.

punkt 103° abscheidet. Bei Zusatz von einem kleinen Kristall Kaliumbichromat färbt sich die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure schön blau.

Auf das Fehlen einer Hydroxylgruppe im Molekül deuten die Nichtfärbung einer alkalischen Lösung mit ätherischem Eisenchlorid und das Nichtentstehen einer Kupferverbindung mit Kupferacetat. Seine gesättigte Natur zeigte sich an durch eine erst nach minutenlangem Stehen eintretende Entfärbung einer alkalischen Lösung des Esters versetzt mit einer natriumcarbonathaltigen Permanganatlösung und andrerseits bleibt eine benzolische Lösung des Esters mit einem Tropfen Brom stundenlang unentfärbt. Beide Reaktionen sind beim Dicarboxylglutaconsäureester sofort wirksam.

Auch ein Reaktionsversuch, wobei 3 g Ester in 75 ccm Eisessig 15 Stunden lang am Rückflußkühler mit Zinkstaub erhitzt wurden, gab den unveränderten Ester zurück.

Erwähnt sei noch, daß die Verbindung beim Erhitzen im Ölbade selbst bis 260° (unter 11 mm Druck) weder destilliert, noch sonst eine Veränderung erleidet, denn die wieder erstarrte und nur etwas gelb gewordene Masse schmolz bei 103°.

Bildung von zwei Biglutaconsäuren: Cyklobutan-1, 3-dicarbonsäure-2, 4-diessigsäuren durch Hydrolyse mit Salzsäure.

5 g Ester wurden am Rückflußkühler mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure — ein Vorsuch hatte gezeigt, daß 10 prozentige Salzsäure nur sehr langsam angriff — gekocht. Vorgelegtes Barytwasser zeigte alsbald die Abspaltung von Kohlensäure an. Nach etwa 50 Stunden hatte sich alles gelöst und auch das Entweichen der Kohlensäure aufgehört. Die Flüssigkeit wurde durch ein feuchtes Filter gegossen und, da Äther so gut wie nichts extrahierte, auf dem Wasserbade bis zur Kristallausscheidung eingedampft. Beim Stehenlassen im Exsikkator über Schwefelsäure und Natronkalk bei zugleich häufig wiederholtem Evacuieren wurde die Salzsäure ganz entfernt. Die Rohausbeute an kristallinischer Säure, die bei 190°—220° schmolz, betrug 1,9 g, während die Theorie nach der Gleichung:

$$C_{30}H_{44}O_{16} + 8\,H_2O = 4\,CO_2 + 8\,C_2H_6O + C_{10}H_{12}O_8$$

erfordern würde 1,97 g.

Bei den Umkristallisierungsversuchen stellte sich bald heraus, daß ein Gemisch von zwei Säuren vorlag, deren Trennung mittels Aceton gelang, worin die eine Säure viel schwerer löslich sich zeigte, als die andere. Durch oft wiederholtes Behandeln, wobei die leichter lösliche Säure (Schmezp. 197°—198°) durch Zusatz von Petroläther ausgefällt und die schwerer lösliche mehrmals aus heißem Aceton umgelöst wurde bis zum konstanten Schmelzpunkt 234°, konnten beide analysenrein gewonnen werden.

a) Säure (Schmelzpunkt 197°—198°).

Die erhaltenen Analysenwerte waren:

1. 0,1371 g gaben 0,0589 g H_2O und 0,2303 g CO_2.
2. 0,1955 g gaben 0,0804 g H_2O und 0,3284 g CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_8$:	Gefunden: 1.	2.
C	46,15	45,81	45,82 %
H	4,62	4,37	4,57 „ .

Das Molekulargewicht, nach der Methode der Siedepunktserhöhung in Aceton bestimmt, entsprach der obigen Zusammensetzung.

	I.	II.
L =	12,7145	14,9436 g
δ =	0,2016	0,4307 g
Δ =	0,900°	1,900°
K =	16,7	16,7.

Hieraus ergibt sich nach

$$M = K \cdot \frac{\delta}{\Delta L} .$$

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
260	294	263.

Die Säure löst sich leicht in Wasser, in Alkohol und Aceton, schwerer in Essigäther und in Eisessig, unlöslich ist sie in Äther, Petroläther und Benzol.

In mit Ammoniak neutralisierter wäßriger Lösung geben Metallsalze die nachstehenden Erscheinungen: mit Silbernitrat erhält man ein ziemlich lichtbeständiges, schleimiges farbloses Salz, mit Blei und Kadmiumsalzen eine weiße, mit Kupfersalzen eine hellblaue, flockige Ausscheidung. Baryum- und Calciumsalze geben keine Niederschläge.

Die Titration mit n/10-Kalilauge bei Phenolphtalein als Indikator, gab Daten, die für die Vierbasizität der Säure $C_{10}H_{12}O_8$ sprechen.

Es brauchten zur Neutralisation:	Berechnet für KOH:
1. 0,1871 g = 28,7 ccm n/10-KOH	28,75 ccm
= 0,1607 g KOH	= 0,1612 g.
2. 0,1726 g = 26,55 ccm n/10-KOH	26,55 ccm
= 0,1487 g KOH	= 0,1487.

Beim Verestern mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure wurde bei dieser Säure ein neutrales Öl erhalten, dessen Verbrennungszahlen auf entstandenen

Tetramethylester

stimmten; denn

0,2895 g gaben 0,1670 g H_2O und 0,5626 g CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_8$:	Gefunden:
C	53,13	52,99 %
H	6,39	6,46 „.

Wegen zu geringer Menge ließen sich weitere Eigenschaften des Esters nicht näher feststellen.

b) Cyklobutantetracarbonsäure (Schmelzpunkt 234°).

Diese zweite isomere Biglutaconsäure bildete aus heißem Aceton umkristallisiert ein mikrokristallinisches Pulver.

1. 0,0884 g gaben 0,0365 g H_2O und 0,1490 g CO_2.
2. 0,1448 g gaben 0,0559 g H_2O und 0,2445 g CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_8$:	Gefunden: 1.	2.
C	46,15	45,96	46,05 %
H	4,62	4,58	4,29 „.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Siedepunktserhöhung in Wasser:

	1.	2.
L =	16,8900 g	16,8900 g
δ =	0,4007 g	0,6312 g
Δ =	0,0425°	0,085°
K =	5,2	5,2

Nach $M = K \cdot \frac{\delta}{\Delta L}$:

Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
260	290	229.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind bis auf das unterschiedliche Verhalten gegen Aceton denen der isomeren Säure sub a) sehr ähnlich, ebenso die Art der Salzbildungen.

Das lichtbeständige amorphe Silbersalz wurde ebenfalls analysiert.

1. 0,4321 g gaben 0,0542 g H_2O, 0,2766 g CO_2 und 0,2650 g Ag.
2. 0,3686 g gaben 0,0446 g H_2O, 0,2334 g CO_2 und 0,2268 g Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_8Ag_4$:	Gefunden: 1.	2.
C	17,44	17,46	17,27 %
H	1,66	1,39	1,37 „
Ag	62,79	61,33	61,26 „ (?).

Der zu geringe Silbergehalt kommt sehr wahrscheinlich von Verlusten, die durch eine plötzlich unter heftigem Aufglühen eintretende Zersetzung herbeigeführt werden.

Es wurde daher auch hier noch eine Titration mit n/10-Kalilauge und als Indikator Phenolphtalein vorgenommen, welche die erwarteten Resultate gab.

Zur Neutralisation wurden gebraucht von:

		Ber. bei Vierbasizität:
1.	0,1240 g Säure = 19,04 ccm n/10-KOH	19,07 ccm
	= 0,1066 g KOH	0,1068 g
2.	0,1121 g Säure = 17,34 ccm n/10-KOH	17,26 ccm.

Hier war der auf gleiche Weise, wie oben hergestellte Tetramethylester eine kristallinische Verbindung, die aus Äther oder Methylalkohol umkristallisiert, bei 76°—77° schmolz.

1. 0,2298 g gaben 0,1256 g H_2O und 0,4472 g CO_2.
2. 0,1646 g gaben 0,0936 g H_2O und 0,3193 g CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_8$:	Gefunden: 1.	2.
C	53,13	53,09	52,92 %
H	6,39	6,14	6,38 „.

Auffallenderweise ließ sich dieser Tetramethylester auch unverändert aus heißem Wasser umkristallisieren und bildete dann derbe lange Prismen von dem oben angegebenen scharfen Schmelzpunkt.

Entstehung von Glutaconsäure durch Verseifung des Cyklobutanester vom Schmelzpunkt 103° mit 10-prozentiger Kalilauge.

5 g Ester wurden mit 50 ccm Kalilauge am Rückflußkühler gekocht. Nach ca. 15 stündigem Erhitzen war alles in Lösung gegangen. Nun wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei Kohlensäure entwich und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterblieben gelbliche Kristalle, die aus Äther nochmals umkristallisiert rein weiß wurden und bei 135° schmolzen. Die Schmelze bis auf 170° erhitzt, zeigte kein Aufperlen. Die Ausbeute betrug 1,2 g.

1. 0,0933 g gaben 0,0383 g H_2O und 0,1569 g CO_2.
2. 0,1044 g gaben 0,0432 g H_2O und 0,1760 g CO_2.

	Berechnet für $C_5H_6O_4$:	Gefunden: 1.	2.
C	46,15	45,86	45,98 %
H	4,62	4,56	4,61 „.

Außer Schmelzpunkt und Analyse zeigte auch das Verhalten der Salze, namentlich die Schwerlöslichkeit des Zinksalzes in heißem Wasser, zweifellos das Vorliegen von Glutaconsäure an.

Rückbildung von Natriumdicarboxylglutaconsäureester aus dem Cyklobutanester (Schmelzpunkt 103°) durch Natriumäthylat.

1 g Ester wurde gelöst in 30 ccm absolutem Alkohol und dann mit 5 ccm einer 2-prozentigen Natriumalkoholatlösung versetzt. Sofort trat Gelbfärbung ein, die Mischung trübte sich und nach ca. 10 Minuten hatte sich schon ein beträchtlicher gelber Niederschlag abgeschieden. Dieser wurde abfiltriert, mit absolutem Alkohol und mit Äther ausgewaschen und betrug die Ausbeute an dem kurz im Vakuum getrockneten Produkt 0,95 g, das sich als Natriumdicarboxylglutaconsäureester auswies.

1. 0,2228 g gaben 0,0428 g Na_2SO_4 = 0,0138 g Na.
2. 0,3984 g gaben 0,0826 g Na_2SO_4 = 0,0267 g Na.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_8Na$:	Gefunden: 1.	2.
Na	6,53	6,23	6,72 %.

Der Rest der Natriumverbindung wurde mit Schwefelsäure zersetzt und war der dadurch gewonnene ölige Ester zweifellos Dicarboxylglutaconsäureester, denn er gab mit ätherisch-alkoholischem Eisenchlorid die charakteristische Blaufärbung und bei der Bestimmung des Molekulargewichtes, nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol, das der Formel $C_{15}H_{22}O_8 = 330$ entsprechende Resultat:

	1.	2
L =	22,3156	22,3156 g
δ =	0,1120	0,1831 g
Δ =	0,080°	0,185 g
K =	50	50

Nach $M = K\frac{\delta}{\Delta L}$:

	1.	2.
M	315	316.

Bildung von Malonanilid und β-Anilinoäthylen-α-dicarbonsäureester aus dem Cyklobutanester (Schmelzp. 103°) durch Anilin bei 140°—150°.

2 g Ester wurden mit 4 g Anilin ca. 10 Stunden lang bei obiger Temperatur im Ölbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem ziemlich festen Kristallkuchen, der mit Äther angerieben wurde. Ein großer Teil hatte sich gelöst, während ca. 0,4 g zurückblieben, die aus Weingeist umkristallisiert perlglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 22° bildeten.

Die Analysenwerte stimmten für $CH_2(CONHC_6H_5)_2$.
0,0965 g gaben 0,0455 g H_2O und 0,2512 g CO_2.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
C	70,87	70,99 %
H	5,51	5,24 „ .

Das ätherische Filtrat wurde zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verd. Schwefelsäure geschüttelt. Aus der Ätherschicht hinterblieben feine gelbe Nädelchen, die nach dem Umkristallisieren aus Weingeist bei 117° schmolzen und sich dadurch genügend als ein schon bekanntes[1]) Spaltungsprodukt des Dicarboxylglutaconsäureesters von der Formel:

[1]) Guthzeit u. Band, Ann. Chem. 285, 128 (1895).

$$CH-(NHC_6H_5)=C(CONHC_6H_5)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO_2C_2H_5$$

kennzeichneten.

Bildung von Malonamid und von Aminoäthylendicarbonsäureester aus dem Cyklobutanester (Schmelzpunkt 103°) durch konzentriertes alkoholisches Ammoniak.

Eine Mischung von Ester und Ammoniaklösung blieb unter jeweiligem Durchschütteln in einem Verschlußrohr etwa 14 Tage lang stehen. Anfangs trat Lösung ein, dann Ausscheidung feiner Nadeln. Nun wurde durch einen Luftstrom Ammoniak und Alkohol verjagt und der kristallinische Rückstand mit Äther behandelt, wobei ungelöst blieb, in Nadeln kristallisiert: $CH_2(CONH_2)_2$ vom Schmelzpunkt 171°.

0,1242 g gaben 29,5 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	27,45	27,37 %.

Und aus dem ätherlöslichen Teil wurde die von Ruhemann und Morrell[1]) zuerst dargestellte Verbindung: $CH(NH_2)=C(CO_2C_2H_5)_2$, Schmelzp. 56°, isoliert. Der Stickstoffgehalt wurde kontrolliert.

0,1584 g gaben 10,5 ccm N bei 18° und 753 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,49	7,58 %.

Verhalten des Cyklobutanesters (Schmelzpunkt 103°) gegen Zink und Jodäthyl: Isolierung von Dicarboxylglutaconsäureester und von Diäthylmalonsäurediäthylester.

Nach dem Alkysierungsverfahren von Hoffmann[2]) und von Daimler[3]) wurde die Diäthylierung der beiden Malonestergruppen im Molekül des Cyklobutanesters auf folgende Weise versucht:

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1891, S. 743 und 1892, S. 791.
[2]) Ann. Chem. 201, 73 (1880).
[3]) Ann. Chem. 249, 173 (1880).

8 g Ester erhitzte man mit 15 g Jodäthyl und ca. 10 g schwach amalgamiertem granuliertem Zink auf dem Wasserbade am Rückflußkühler bis zu ruhigem Sieden des Jodäthyls, wobei der Ester in Lösung ging. Nach etwa zwei Stunden hatte sich die Flüssigkeit intensiv gelb gefärbt. Um die Reaktion möglichst vollständig zu machen, setzte man das Erhitzen noch ca. 22 Stunden lang fort und erhielt nun nach dem Erkalten eine gallertartige gelbgrüne Masse; die mit wasserhaltigem Äther angerührt unter heftigem Aufbrausen und bedeutender Temperaturerhöhung ein Gas (Äthan!) entweichen ließ. Nach Entfernung der unverändert gebliebenen Zinkstückchen schüttelte man das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, wusch die Säure fort, beseitigte Jod durch kurzes Schütteln mit wenig Natriumthiosulfat und gewann nun aus dem verdunsteten Äther 7 g eines gelblichen Öles saurer Natur. Bimerer Ester war nicht mehr vorhanden. Beim Schütteln des wieder in Äther aufgenommenen Öles fiel in ziemlicher Menge eine gelbe ätherunlösliche Natriumverbindung aus. Man filtrierte von ihr ab: ca. 2,3 g. Sie gab in alkoholischer Lösung mit ätherischem Eisenchlorid intensive Blauviolettfärbung, in wäßriger Lösung mit Kupferacetat eine gelbgrüne, in Benzol lösliche Kupferverbindung. Hiernach durfte man in der Natriumverbindung: Natriumdicarboxylglutaconsäureester vermuten, was denn auch eine Metallbestimmung bestätigte.

0,2738 g gaben 0,0540 g Na_2SO_4 = 6,39 % Na.
Berechnet für $C_{15}H_{21}O_8Na$ = 6,54 % Na.

Aus dem Ätherfiltrat hinterblieben ca. 3,5 g eines neutralen farblosen Öles, das bei der Destillation unter 10 mm Druck die zwei Fraktionen übergehen ließ: Hauptmenge zwischen 130°—135° und eine geringe Menge zwischen 195°—210°. Die erstere Fraktion destillierte auch bei gewöhnlichem Druck glatt über zwischen 222°—225° und sowohl durch diesen Siedepunkt, als auch durch die Analysenwerte kennzeichnete sie sich als $(C_2H_5)_2.C(CO_2C_2H_5)_2$.

0,2124 g gaben 0,1720 g H_2O und 0,4725 g CO_2.

	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$:	Gefunden:
C	61,05	60,69 %
H	9,34	9,09 „ .

Als Schlußfolgerung ergab sich aus diesem Versuche, daß der Dicarboxylglutaconsäureester selbst — dessen primäre Entstehung hier anzunehmen war — bei der gleichen Behandlung mit Zink und Jodäthyl genau dieselben Ergebnisse würde konstatieren lassen, und dies war denn auch der Fall: der bei 220° bis 223° siedende Diäthylmalonester wurde erhalten, dagegen kein Äthylcarboxylglutaconsäureester.

Bildung vom Pentachlorprodukt $C_6Cl_5(CO_2C_2H_5)_7$, Schmelzpunkt 204°—205° und vom Hexachlorprodukt $C_6H_2Cl_6(CO_2C_2H_5)_4$, Schmelzpunkt 178°—180°, aus Cyklobutanester durch Einwirkung von Chlor.

6 g Ester wurden in einem Paraffinbad zum Schmelzen gebracht und ein nicht zu langsamer Strom von gut gereinigtem Chlor vier Stunden lang bei 130°—150° hindurchgeleitet. Bis zuletzt spaltete sich lebhaft Salzsäure und gleichzeitig auch Kohlendioxyd ab. Aus der sehr zähflüssig gewordenen Schmelze wurde das überschüssige Chlor durch einen Kohlensäurestrom verjagt und stellte das Chlorierungsprodukt nach dem Erkalten eine harte klar durchsichtige Masse dar, (7,8 g).

Aus Umkristallisationsversuchen ging hervor, daß in ihr ein Gemisch von zwei Produkten vorlag. Zu ihrer Trennung benutzte man ihr Verhalten gegen hochsiedenden Petroläther, der in der Hitze den einen Körper leichter als den anderen löst. Man filtrierte den ungelösten Anteil heiß ab, behandelte ihn nochmals in gleicher Weise und kristallisierte ihn dann zweimal aus absolutem Alkohol um. Es wurden so feine Nädelchen erhalten, die, unter geringer Erweichung gegen 200°, bei 204°—205° schmolzen.

Die folgenden Verbrennungswerte und Halogenbestimmungen wurden erhalten:

1. 0,2079 g gaben 0,0883 g H_2O und 0,3232 g CO_2.
2. 0,1904 g gaben 0,1772 g AgCl.
3. 0,2106 g gaben 0,2001 g AgCl.

	Berechnet für $C_{27}H_{38}Cl_6O_{14}$:	Gefunden: 1.	2.	3.	
C	42,60	42,42	—	—	%
H	4,65	4,76	—	—	„
Cl	23,30	—	23,01	23,50	„.

Dieses Produkt ist in Aceton, Benzol und Chloroform schon in der Kälte leicht löslich; dagegen in Alkohol, Eisessig und Essigester nur heiß leicht löslich, kalt schwer; in Äther und Petroläther überhaupt schwer löslich.

Aus dem Petroläther, als leichter löslicher Teil, konnte bei dem oben beschriebenen Versuche ein Produkt isoliert werden, das aus absolutem Alkohol umgelöst in hübschen kleinen Prismen kristallisierte, die bei 178°—180° schmolzen.

1. 0,2251 g gaben 0,0781 g H_2O und 0,3096 g CO_2.
2. 0,2327 g gaben 0,0818 g H_2O und 0,3193 g CO_2.
3. 0,1827 g gaben 0,2687 g AgCl.
4. 0,2648 g gaben 0,3877 g AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{22}Cl_6O_8$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	
C	37,31	37,49	37,43	—	—	%
H	3,84	3,91	3,95	—	—	„
Cl	36,74	—	—	36,19	36,34	„ .

In seinen Löslichkeitsverhältnissen schließt sich dieser Hexachlorester dem vorher beschiebenen Pentachlorester eng an, bis auf das unterschiedliche Verhalten gegen Petroläther.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der ebullioskopischen Methode in Chloroform ergaben, daß eine Ringspaltung nicht eingetreten sein konnte.

L	= 18,6100 g	18,6100 g
δ	= 0,1927 g	0,3786 g
Δ	= 0,060°	0,114°
K	= 36	36

Nach $M = K\frac{\delta}{\Delta L}$:

Berechnet für $C_{16}H_{22}Cl_6O_8$:	Gefunden: 1.	2.
579	621	642.

Bezüglich vergleichender Studien, um Rückschlüsse auf die Konstitution des Cyklobutanesters ziehen zu können, wurden noch die folgenden Versuche angestellt.

a) Einwirkung von Chlor auf Äthantetraconsäureester, $(CO_2C_2H_5)_2 - CH - CH(CO_2C_2H_5)_2$: Entstehung gechlorter Produkte unter Abspaltung von Carboxäthyl.

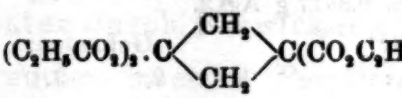
5 g Ester (Schmelzp. 75°—76°) wurden bei 150° 17 Stunden lang chloriert. — Kohlensäureabspaltung war schon bei 110°

zu konstatieren —. Es resultierte ein wasserhelles zähes Öl, dessen Chlorgehalt nach dem Reinigen mit Thiosulfat und nach sorgfältigem Troknen sich folgendermaßen ergab:

1. 0,4787 g lieferten 0,7897 g AgCl = 41,22 % Cl.
2. 0,4812 g lieferten 0,7175 g AgCl = 41,14 % Cl.

Diese Werte deuten auf das Vorliegen eines Gemisches von hauptsächlich Tetrachlorbernsteinsäureester (ber. Cl = 45,46%) und von Trichloräthenyltricarbonsäureester (ber. 30,43% Cl).

b) Einwirkung von Chlor auf Tetramethylen-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäureester,



Bildung von Tetrachlortetramethylencarbonsäureester ohne Abspaltung von Carboxäthyl.

In 6,8 g Tetramethylenester (Siedepunkt 220°—245° bei 15 mm) wurde 9 Stunden lang, von 110° langsam ansteigend, bis 150° Chlor eingeleitet, wobei anfangs lebhaft, zuletzt kaum noch merkbar Chlorwasserstoff entwich. Erhalten wurde schließlich ein äußerst zäher Sirup, der nach Behandeln mit Natriumthiosulfat usw. den für $C_{16}H_{20}O_8Cl_4$ stimmenden Chlorgehalt hatte,

1. 0,5242 g gaben 0,6230 g AgCl.
2. 0,4466 g gaben 0,5294 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
Cl	29,42	29,39	29,31 %.

Bildung des einfachen Monobromsubstitutionsproduktes $C_6H_3Br(CO_2C_2H_5)_3$ (Schmelzp. 78°—80°) durch Einwirkung von Brom im Sonnenlicht.

Eine Lösung von 10 g Cyklobutanester in 10 g Chloroform wurde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler im Sonnenlicht zum Sieden erhitzt. Beim Hinzulassen eines Tropfens Brom trat fast momentan unter Entweichen von Bromwasserstoff Entfärbung ein, die auch bei weiterer Zugabe von Brom anfangs schnell vor sich ging, später jedoch mehr Zeit erforderte. Als nach ca. 4 stündiger Dauer der Operation 3 g Brom hin-

zugefügt waren, beendete man den Versuch, verdunstete das Chloroform in einem trockenen Luftstrom, wusch das rückständige zähflüssige Öl in ätherischer Lösung mit Natriumthiosulfat und erhielt aus der abgehobenen Ätherschicht 11 g einer von Öl durchtränkten Kristallmasse. Beim Anreiben mit einer Alkoholäthermischung ging sie bis auf 1,15 g, die sich als das weiter unten beschriebene Dibromprodukt erwiesen, in Lösung. Der Rückstand daraus erstarrte kristallinisch und zeigte den Schmelzpunkt 70°—80°. Man saugte unter Zuhilfenahme von wenig Alkohol und viel niedrig siedendem Petroläther ab, löste die Kristallmasse in etwas Alkohol und fügte so viel Wasser zu, daß in der Wärme noch klare Lösung bestand. Nach einiger Zeit schieden sich dann große derbe Prismen vom Schmelzpunkt 78°—80° aus in der Menge von 7,8 g.

1. 0,3708 g gaben 0,0936 g AgBr.
2. 0,3864 g gaben 0,0964 g AgBr.
3. 0,2237 g gaben 0,1174 g H_2O und 0,3971 g CO_2.

	Berechnet für $C_{20}H_{43}BrO_{16}$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	48,69	—	—	48,41 %
H	5,87	—	—	5,90 „
Br	10,81	10,74	10,69	— „.

Dieser Monobromester ist in den gewöhnlichen organischen Mitteln schon in der Kälte leicht löslich, schwerer in Ligroin und Amylalkohol; leicht siedender Petroläther nimmt ihn nicht auf.

Um Sicherheit zu gewinnen, daß wirklich der Bromeintritt ohne gleichzeitige Abspaltung einer Carboxäthylgruppe stattgefunden hatte, wurde die Rückgewinnung des Cyklobutanesters durch Reduktion versucht, die auch gelang.

Zu diesem Zweck wurden 2 g Monobromester in 100 ccm Eisessig gelöst und 10 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Sandbad unter allmählicher Zugabe von Zinkstaub (20 g) erhitzt. Nach dem Abfiltrieren der Flüssigkeit verdünnte man mit der 5—6 fachen Menge Wasser und ließ zur vollständigen Abscheidung des ausgefallenen weißen Körpers über Nacht stehen. Man gewann so 1,65 g = 92% vom angewandten Monobromester in Form des ursprünglichen Cyklobutanesters mit dem scharfen Schmelzpunkt 103° zurück.

Bildung des Dibromsubstitutionsproduktes $C_6H_2Br_2(CO_2C_2H_5)_8$ (Schmelzp. 147°—148°) durch Einwirkung von Brom im zerstreuten Tageslicht.

6 g Cyklobutanester (Schmelzp. 103°) wurden in 15 ccm Chloroform gelöst und zu der am Rücklaufkühler auf dem Wasserbade siedenden Flüssigkeit im zerstreuten Tageslicht Brom hinzutreten gelassen. Es entwichen bald Nebel von Bromwasserstoff, ohne daß die Substitution jedoch lebhaft vor sich ging; gleichzeitig spaltete sich langsam, aber andauernd Kohlensäure ab. Nachdem man 9 Stunden lang mit Brom in stetem Überschuß eingewirkt hatte, resultierte nach dem Entfernen des Chloroforms, Reinigen des Rückstandes, wie früher, ein äußerst zähes, geringe kristallinische Bestandteile enthaltendes Öl, welch letztere beim Anreiben mit Alkohol ungelöst in der Menge von 1,25 g zurückgeblieben. Das nach dem Verdunsten des alkoholischen Filtrates zurückgewonnene Öl lieferte bei erneuter ca. 7 stündiger Bromierung in 10 ccm Chloroform nochmals 0,6 g der festen Verbindung. Weitere erschöpfende Einwirkung bis 80 Stunden lang, wobei bis zuletzt Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure bemerkbar war, lieferte nur sirupöse Öle, aus denen reine Produkte nicht isoliert werden konnten.

Das kristallinische Produkt aber, das, aus heißem Alkohol umgelöst, beim Erkalten in schön ausgebildeten schräg abgeschnittenen Prismen sich abschied, schmolz bei 147°—148° und lieferte dem Dibromsubstitutionsprodukt entsprechende Analysenwerte.

1. 0,2118 g gaben 0,0903 g H_2O und 0,3394 g CO_2.
2. 0,2071 g gaben 0,0924 g H_2O und 0,3310 g CO_2.
3. 0,3766 g gaben 0,1700 g AgBr.

	Berechnet für $C_{30}H_{42}Br_2O_{16}$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	43,99	43,72	43,60	— %
H	5,18	4,77	5,02	— „
Br	19,54	—	—	19,23 „.

Dieser Dibromester löst sich leicht in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, nur in der Wärme in Alkohol, Eisessig, Amylalkohol und Essigester, fast gar nicht in Ligroin, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff.

Für seine Konstitution ist bedeutungsvoll, daß auch er bei der Reduktion mittels Zinkstaub in Eisessiglösung die Muttersubstanz vom Schmelzpunkt 103° zurückbildete.

Wie schon oben gesagt, konnte aus dem Monobromprodukt, Schmelzp. 78°—80°, durch weitere Bromierung in Chloroform auch der Dibromester, allerdings stets nur neben viel zähem, höher bromiertem Öl, erhalten werden.

Entstehung eines pentabromierten Produktes: $C_6Br_5(CO_2C_2H_5)_7$ (Schmelzp. 215°—217°) aus dem Cyklobutanester bei Abspaltung eines Carboxäthyls.

Ließ man in eine am Rückflußkühler siedende Lösung von 3 g Ester in 5 ccm Eisessig Brom allmählich zutropfen, so trat unter starker Bromwasserstoffentwicklung stets nach wenigen Minuten Entfärbung ein. Durch Vorlegen von Barytwasser mit vorgeschalteter Waschflasche zur Absorption des Bromwasserstoffes konnte man wieder deutlich Kohlendioxydabspaltung nachweisen. Als man nach 8stündiger Bromierung erkalten ließ, kristallisierte über Nacht ein Körper aus, der abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Eisessig mehrmals umkristallisiert hübsch ausgebildete Prismen vom Schmelzp. 215°—217° bildete.

Daneben wurde aus dem Eisessigfiltrat durch Ausschütteln mit Äther und Sodalösung usw. noch etwas Dibromid (Schmelzpunkt 147°—148°) und verhältnismäßig viel von den höher bromierten Ölen erhalten.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung lassen keinen Zweifel über die Formel $C_{27}H_{28}O_{14}Br_5$.

1. 0,2861 g gaben 0,0920 g H_2O und 0,3426 g CO_2.
2. 0,2440 g gaben 0,0806 g H_2O und 0,2937 g CO_2.
3. 0,1866 g gaben 0,1760 g AgBr.
4. 0,1486 g gaben 0,1418 g AgBr.

	Berechnet für $C_{27}H_{28}O_{14}Br_5$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	
C	32,96	32,64	32,83	—	—	%
H	3,59	3,60	3,69	—	—	„
Br	40,66	—	—	40,14	40,58	„.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der ebullioskopischen Methode in Chloroform gab die Werte:

	1.	2.
L =	20,2710 g	20,2710 g
δ =	0,2066 g	0,4203 g
Δ =	0,039°	0,078°
K =	36	36

$$M = K \frac{\delta}{\Delta L}.$$

Berechnet:	Gefunden:	
	1.	2.
983	941	957.

Dieser Pentabromester ist zerfließlich in Chloroform, leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer loslich auch in der Hitze in Alkohol und in Äther, unlöslich in Ligroin.

Der obigen Formel entsprechend wurde bei der Behandlung dieses Produkts mit Zinkstaub und Eisessig der bei 103° schmelzende Cyklobutanester nicht wieder erhalten. An seiner Stelle bekam man ein Öl, das selbst nach 24 stündiger Behandlung nicht ganz bromfrei war.

Nur orientierend angestellte Versuche ergaben, daß frisch dargestellter Dicarboxylglutaconsäureester (12 g), gemischt mit 10 ccm Chloroform und in die siedende Flüssigkeit bei zerstreutem Tageslicht Brom tropfenweise zugesetzt, Bromwasserstoff entwickelte. Nach 8 stündiger Behandlung war dies nicht mehr der Fall und wurde nun bei der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ein leichtflüssiges ungesättigtes Öl erhalten, das im Durchschnitt einen Gehalt von 20,69% Brom hatte, also in der Hauptsache einem Monobromsubstitutionsprodukt:

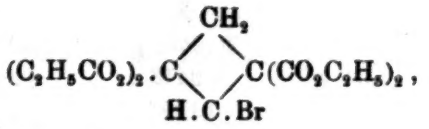
$$CBr(CO_2C_2H_5)_2—CH=C(CO_2C_2H_5)_2,$$

mit theoretisch 19,54% Brom entsprach, das durch eine geringe Menge Bromadditionsprodukt verunreinigt war.

Ferner zeigte sich bei dem Bromierungsversuch des Cyklobutan-1, 1, 3, 3-tetracarbonsäureester (5 g) in 10 ccm siedendem Chloroform bei 10 stündiger Einwirkung, daß die am Ringkohlenstoff sitzenden Wasserstoffatome viel schwieriger substituiert werden, da das hier erhaltene ölige Produkt nach den Bromwerten:

1. 0,3834 g gaben 0,1445 g AgBr = 16,04 % Br,
2. 0,3497 g gaben 0,1342 g AgBr = 16,33 % Br,

nur war



und zwar noch nicht voll bromiert, wo verlangt wird 18,89% Br.

Umwandlung des Cyklobutan-1′, 1′, 3, 3-tetracarbonsäure-2, 4-dimalonsäureesters (Schmelzp. 103°) in sein Isomeres (Schmelzp. 87°—88°) durch Piperidin.

Anschließend an die vorher beschriebenen Einwirkungen von Ammoniak und Anilin auf den Cyklobutanester (Schmelzpunkt 103°) wurde nun auch das Piperidin geprüft und offenbarte dadurch die oben erwähnte merkwürdige Reaktion, deren Mechanismus noch durchaus unaufgeklärt bleibt.

Folgendes Verfahren wurde eingehalten:

5 g Ester wurden in 20 ccm Benzol gelöst und mit 30 Tropfen (ca. 0,75 g) Piperidin versetzt. Hierbei war bis auf eine geringe Gelbfärbung des Gemisches keine Veränderung wahrnehmbar. Die Lösung blieb nun etwa 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur luftabgeschlossen sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde das Benzol im trockenen Luftstrom abgedunstet, wobei ein dickflüssiges, stark nach Piperidin riechendes Öl hinterblieb. Das Piperidin ließ sich durch längeres Stehen (1—2 Tage) im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure entfernen. Nachdem sich der Geruch der genannten Base verloren hatte, war der größte Teil des Oles zu Kristallen erstarrt, während der noch flüssige jetzt deutlich nach Malonester roch. Die Kristalle wurden abgesaugt und aus Äther umgelöst. Sie zeigten die Form flacher Tafeln und schmolzen bei 87°—88° (Ausbeute 2,8 g) und erwiesen sich stickstofffrei.

Die Analyse ergab die unveränderte prozentische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials.

1. 0,1208 g lieferten 0,0699 g H_2O und 0,2407 g CO_2.
2. 0,1414 g lieferten 0,0835 g H_2O und 0,2811 g CO_2.

	Berechnet für $C_{20}H_{44}O_{16}$:	Gefunden: 1.	2.
C	54,54	54,34	54,22 %
H	6,67	6,43	6,56 „ .

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol bestätigte das Vorliegen des Isomeren.

	1.	2.	3.
L =	20,6404 g	20,6404 g	22,1016 g
δ =	0,1222 g	0,2472 g	0,0892 g
Δ =	0,050°	0,100°	0,030°
K =	50	50	50.

$$\text{Nach } M = K\frac{\delta}{\Delta L}.$$

Berechnet:	Gefunden:		
	1.	2.	3.
660	587	598	671.

Dieses zweite Bimere des Dicarboxylglutaconsäureesters war leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, in den beiden ersten Lösungsmitteln bedeutend leichter, als sein bei 103° schmelzendes Isomeres.

Das oben erwähnte nach Malonester riechende Öl wurde, da seine Menge zum Destillieren zu gering war, wie folgt gereinigt. Es wurde mit etwas absolutem Alkohol gemischt und im Überschuß mit einer alkoholischen Natriumalkoholatlösung versetzt. Die weiße Natriumverbindung, welche sich, besonders auf Ätherzusatz, ausschied, wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen, und dann mit Schwefelsäure zerlegt. Das sich ausscheidende Öl wurde von Äther aufgenommen, nach dem Verdunsten desselben sorgfältig getrocknet und erwies sich der Analyse nach, als Malonsäureester.

0,1609 g gaben 0,1097 g H_2O und 0,3099 g CO_2.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_4$:	Gefunden:
C	52,50	52,52 %
H	7,50	7,57 „.

Das Vorliegen dieser Verbindung wurde weiter bewiesen durch sein Erhitzen mit Anilin, wobei das bei 222° schmelzende Malondianilid entstand.

Das weitere Studium dieses Isomeren vom Schmelzp. 87° bis 88° läßt es zweifellos, daß auch in ihm ein Cyklobutanderivat von einer Konstitution vorliegt, die der des bei 103° schmelzenden Isomeren sehr nahe steht, worauf schon bei dem einleitenden Teil dieser Abhandlung hingewiesen ist.

Ganz analog dem bei 103° schmelzenden Cyklobutanester erweist sich sein Isomeres vollkommen gesättigter Natur, denn Brom und ebenso alkalische Permanganatlösung lassen es unver-

ändert. Es gibt keine Kupferverbindung und mit ätherischem Eisenchlorid in alkalischer Mischung keine Blaufärbung.

Bildung einer dritten isomeren Cyklobutandicarbon-di-essigsäure:

$$C_4H_4\begin{matrix}(CO_2H)_2\\(CH_2CO_2H)_2\end{matrix},$$

Schmelzp. 184°) durch Hydrolyse des Cyklobutanesters (Schmelzp. 88°) mit Salzsäure.

7 g Ester wurden mit 70 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen und ca. 50 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit hatte die zuerst nachgewiesene Abspaltung von Kohlensäure aufgehört. Die weitere Behandlung erfolgt genau, wie vorher bei der Hydrolyse des 103°-Cyklobutanesters beschrieben wurde. Die eingedampfte Masse wurde von Salzsäure befreit durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk. Die aus Aceton umkristallisierte Säure schmolz bei 184°.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigten die Formel: $C_{10}H_{12}O_8$.

1. 0,1532 g gaben 0,0620 g H_2O und 0,2600 g CO_2.
2. 0,1493 g gaben 0,0623 g H_2O und 0,2514 g CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_8$:	Gefunden: 1.	2.
C	46,15	46,28	45,92 %
H	4,62	4,49	4,64 „.

Bestimmung des Molekulargewichts nach der ebullioskopischen Methode in Aceton.

	1.	2.
L	= 14,6696 g	14,6696 g
δ	= 0,4946 g	0,9882 g
Δ	= 0,170°	0,350°
K	= 16,7	16,7.

Nach $M = K\frac{\delta}{\Delta L}$ = 1. 330, 2. 274.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_8$: 260.

Diese Säure, die also isomer ist den Säuren vom Schmelzpunkt 198° und 234°, ist leicht löslich in Wasser und in Al-

kohol, schwerer löslich in Aceton, Essigäther und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. In der Art der Salzbildungen konnten kaum Unterschiede gegenüber den obengenannten Isomeren konstatiert werden.

Die Titration mit n/10-Kalilauge (Indikator: Phenolphtalein) ergab auch hier die Vierbasizität beweisende Daten.

Entstehung von Glutaconsäure durch Verseifung des Cyklobutanesters vom Schmelzp. 88° mit 10prozentiger Kalilauge.

Durch 15 stündiges Kochen von 2 g Ester mit 20 ccm Lauge wurde genau auf demselben Wege, wie oben beschrieben, Glutaconsäure erhalten, die aus Äther umkristallisiert bei 135° schmolz, beim Erhitzen auf 170° keine Kohlensäure abgab und auch das in heißem Wasser schwer lösliche Zinksalz gab.

Rückbildung von Natriumdicarboxylglutaconsäureester aus dem Cyklobutanester (Schmelzp. 88°) durch Natriumäthylat.

Die Behandlungsweise und die beobachteten Erscheinungen waren auch hier die gleichen, wie beim 103°-Ester.

Aus 1 g Ester wurden isoliert mittels 30 ccm absolutem Alkohol und 5 ccm Natriumäthylat (einer Lösung von 1 g Natrium in 50 ccm Alkohol) bei Zusatz von Äther 0,85 g einer gelben Natriumverbindung; von der

0,3607 g gaben 0,0709 g Na_2SO_4 = 0,0229 g Na.

	Berechnet für $C_{13}H_{21}O_8Na$:	Gefunden:
Na	6,53	6,35 %.

Durch Zersetzung mit Schwefelsäure wurde der ölige Dicarboxylglutaconsäureester erhalten, mit Eisenchlorid in Atheralkoholmischung die charakteristische Blaufärbung gebend und bei Behandlung mit einer Spur Piperidin in Äthermischung natürlich wieder den 103°-Ester bildend.

Bildung des Piperidiniumsalzes (Schmelzp. 94°) vom Dicarboxylglutaconsäureester, $C_{15}H_{22}O_8(NC_5H_{11})$, durch Einwirkung von viel Piperidin auf diesen Ester.

Läßt man äquimolekulare Gewichtsmengen dieser beiden Reagenzien ohne Lösungsmittel auf einander wirken, so färbt

sich unter gleichzeitiger starker Erwärmung das ganze Gemisch rotgelb und erstarrt bald zu einer aus hübschen gelben Nadeln bestehenden Masse. Nach dem Umkristallisieren aus Äther schmilzt das Produkt bei 94°. Die Ausbeute ist eine quantitative im Sinne der Gleichung:

$$C_{15}H_{22}O_8 + C_5H_{11}N = C_{20}H_{33}O_8N.$$

1. 0,1453 g gaben 0,1045 g H_2O und 0,3084 g CO_2.
2. 0,1748 g gaben 0,1256 g H_2O und 0,3709 g CO_2.
3. 0,2435 g gaben 7,8 ccm N bei 14° und 746 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{33}O_8N$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	57,83	57,88	57,87	— %
H	7,94	7,98	7,98	— „
N	3,37	—	—	3,70 „.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, ist schwer löslich in Äther und unlöslich in Petroläther. Ferner löst sie sich in wenig Wasser klar, aber bei Zusatz von mehr Wasser trübt sich die Lösung bald unter teilweiser Dissoziation. Säuren scheiden aus der Lösung unveränderten Dicarboxylglutaconsäureester ab. Mit löslichen Metallsalzen erhält man stickstofffreie Niederschläge, d. h. die schon bekannten Enolsalze des Dicarboxylglutaconsäureesters. Silbernitrat gibt zunächst keinen Niederschlag, bewirkt aber bald Dunkelfärbung und Abscheidung eines Silberspiegels. Analysiert wurde noch das mittels Kupferacetat dargestellte grüne neutrale Salz: $Cu(C_{15}H_{21}O_8)_2$.

1. 0,2376 g gaben 0,0262 g CuO = 0,0209 g Cu.
2. 0,3540 g gaben 0,0384 g CuO = 0,0312 g Cu.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
Cu	8,74	8,81	8,81 %.

Es war nun von Interesse zu wissen, ob dieses Piperidiniumsalz als ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Polymerisationsproduktes vom Schmelzp. 103° zu betrachten sei. Dies scheint nun in der Tat der Fall zu sein, denn setzt man zu dem Dicarboxylglutaconsäureester, statt des Piperidins, etwas von diesem Salz hinzu, so bildet sich auch nach längerem Stehen der Cyklobutanester.

Einwirkung von Diäthylamin auf Dicarboxylglutaconsäureester: Bildung des Diäthylammoniumsalzes $C_{15}H_{22}O_8.NH(C_2H_5)_2$.

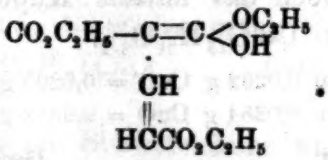
Es wurde schon in der Einleitung erwähnt, daß durch Diäthylamin, unter keinen Umständen, eine Bimerisation des Dicarboxylglutaconsäureesters herbeigeführt werden konnte, sondern es entstand dabei nur, entsprechend den angewandten Reagenzienmengen, das aus Äther in hübschen gelben Nadeln kristallisierende Diäthylammoniumsalz vom Schmelzpunkt 131° bis 132°.

1. 0,3155 g gaben 0,2345 g H_2O und 0,6580 g CO_2.
2. 0,3049 g gaben 10,5 ccm N bei 21° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{33}O_8N$:	Gefunden: 1.	2.
C	56,58	56,58	— %
H	8,19	8,26	— „
N	3,47	—	3,91 „.

Die Löslichkeits- und Salzbildungsverhältnisse zeigen keine Unterschiede gegenüber dem vorbeschriebenen Piperidiniumsalz und beim Ansäuern wird der Dicarboxylglutaconsäureester zurückerhalten.

Über die Polymerisation des Isaconitsäureesters (ω_2-Δ-ω_1-Propentricarbonsäureesters):



Die Herstellung des Ausgangsmateriales geschieht am besten nach Guthzeit und Laska[1]) durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf Äthoxylcumalindicarbonsäureester, Ansäuern der gelben Lösung und Ausäthern.

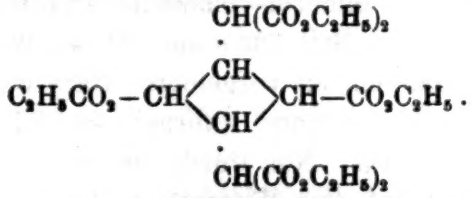
Der Versuch, durch längeres Kochen des Äthoxylcumalinesters mit Wasser die Gewinnung des Isaconitsäureesters zu vereinfachen, schien anfangs erfolgreich, ergab aber bei seinen Wiederholungen durch W. Schaefer, daß hierbei die Zersetzung gleich weiter geht unter teilweiser Bildung von Gluta-

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 403 (1898).

consäureester. Bei dieser Gelegenheit wurde aber gefunden, daß man diesen letzteren Ester auf die gleiche Weise direkt aus dem Dicarboxylglutaconsäureester in lohnender Ausbeute erhalten kann, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Umwandlung des Isaconitsäureesters in sein Bimeres: $C_{24}H_{34}O_{12}$ (flüssig) durch wenig Piperidin oder auch durch Diäthylamin.

Die Konstitution des Produktes muß, in Analogie mit dem aus Dicarboxylglutaconsäureester entstandenen, folgende sein:



In einer vorläufigen Mitteilung[1]) wurde schon über diese, entweder durch jahrelanges Stehenlassen des Esters oder schneller durch Einfluß von Piperidin, herbeigeführte Reaktion berichtet, damals aber, der zweifelhaft ausgefallenen Molekulargewichtsbestimmungen wegen und da die Erfahrungen bezüglich des bimeren Dicarboxylglutaconsäureesters noch fehlten, das erhaltene Produkt für ein einfach Isomeres des Isaconitsäureesters gehalten.

Die dann aber sicher nachgewiesene Bimolekularität des durch Hydrolyse mittels Salzsäure aus diesem Produkt gewonnene Säure, einer vierten Biglutaconsäure, hat auch volle Klarheit über die Natur der Muttersubstanz geschaffen.

Die Polymerisation des Isaconitsäureesters durch Piperidin wurde, wie folgt, vorgenommen: 10 g Ester (Siedep. 173° bei 12 mm) wurden mit 4—5 Tropfen Piperidin versetzt, wobei starke Erwärmung, sichtliche Verdickung und Gelbrotfärbung eintrat. Nach mehrtägigem Stehen war mit Eisenchlorid keine Blaufärbung mehr bemerkbar. Jetzt wurde mit Äther gemischt, das Piperidin mit verdünnter Schwefelsäure entfernt und die Ätherschicht mit Wasser gewaschen. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb ein dickflüssiges Öl. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

---

[1]) M. Guthzeit, Ber. 31, 2753 (1898).

0,2991 g gaben 0,1840 g H_2O und 0,6090 g CO_2.

	Berechnet für $C_{24}H_{36}O_8$:	Gefunden:
C	55,81	55,53 %
H	6,79	6,83 „.

Feste stickstoffhaltige Salze, wie beim Dicarboxylglutaconsäureester, konnten hier nicht gewonnen werden.

Bildung einer Cyklobutan-1, 3-dicarbonsäure-2, 4-diessigsäure (Schmelzp. 207°) durch Hydrolyse mit Salzsäure.

5 g des flüssigen bimeren Isaconitsäureesters wurden mit 50 ccm 10 prozentiger Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Hierbei konnte man mittels vorgelegten Barytwassers sehr bald Abspaltung von Kohlensäure wahrnehmen, die nach 20 bis 25 Stunden beendet war. Nun wurde durch ein feuchtes Faltenfilter gegossen und auf dem Wasserbade bis zur Kristallisation eingeengt, denn auch hier ließ sich nichts in Äther aufnehmen. Die sich beim Erkalten ausscheidende Säure wurde aus Wasser umkristallisiert und schmolz bei 207° unter Zersetzung. Sie besaß die Form hübsch ausgebildeter Prismen.

1. 0,2235 g gaben 0,0928 g H_2O und 0,3787 g CO_2.
2. 0,2352 g gaben 0,0961 g H_2O und 0,3975 g CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_8$:	Gefunden: 1.	2.
C	46,15	46,21	46,09 %
H	4,62	4,61	4,65 „.

Die Berechtigung für die doppelte Molekularformel der Glutaconsäure ergab sich aus dem Resultate der Bestimmung nach der ebullioskopischen Methode in Wasser.

L	= 20,1478 g	20,1478 g
δ	= 0,6510 g	1,1511 g
Δ	= 0,075°	0,125°
K	= 5,2	5,2

$$M = K \cdot \frac{\delta}{\Delta L}$$

1. = 224. 2. = 237.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_8$ = 260.

Die Vierbasizität ergab sich aus der Titration mit n/10-Kalilauge (Indikator: Phenolphtalein).

Zur Neutralisation brauchten:	Berechnet für
1. 0,1015 g Säure = 15,63 ccm n/10-KOH.	$C_{10}H_{12}O_8$: 4 KOH = 15,62 ccm.
2. 0,1048 g Säure = 16,17 ccm n/10-KOH.	$C_{10}H_{12}O_8$: 4 KOH = 16,05 ccm.

In Wasser und Alkohol ist die Säure leicht, in Aceton und Essigäther schwerer löslich; in Äther, Benzol und Petroläther unlöslich. In der Bildung ihrer Salze entspricht sie den isomeren Säuren vom Schmelzp. 198°, 234° und 184°, ebenso zeigt sie auch gesättigte Natur, wie jene.

Erwähnt sei hier, daß H. v. Pechmann[1]) bei einem Kondensationsversuch von Glutaconsäure- und Ameisensäuremethylester einen Biglutaconsäureester erhielt, der bei der Hydrolyse eine ebenfalls in Prismen bei 207° schmelzende Biglutaconsäure lieferte, so daß man diese Säure mit der oben beschriebenen als identisch ansehen darf.[2])

Entstehung von Glutaconsäure durch Verseifung des flüssigen Bi-isaconitsäureesters durch 10 prozentige Kalilauge.

Unter genauer Einhaltung des Verfahrens, wie vorher bei den bimeren Dicarboxylglutaconsäureestern vom Schmelzpunkt 103° und 88° beschrieben wurde, gelang es auch hier, die bei 135° schmelzende Glutaconsäure zweifellos nachzuweisen, so daß der Prozeß der Verseifung nach folgendem Formelschema vor sich gegangen sein muß:

$$C_{24}H_{30}O_{12} + 6HOH = 2C_5H_6O_4 + 6C_2H_5OH + 2CO_2.$$

Einige ergänzende Angaben über Versuche zur Konstitutionsaufklärung der Biglutaconsäuren (Cyklobutan-1, 3-dicarbonsäuren-2, 4-diessigsäuren).

Verhalten der Säuren vom Schmelzp. 197°—198° und 234° gegen Oxydationsmittel.

Mit konzentrierter Salpetersäure konnten sie eingedampft werden, ohne daß ein Eingriff erfolgte.

Alkalische Permanganatlösung wirkte bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Als 1—2 g Säure bei 40 g mehrere Tage

---

[1]) Ber. 32, 2301 (1899) und Ber. 33, 3323 (1901).

[2]) Bemerkung: Durch die liebenswürdigen Bemühungen, für die ich auch an dieser Stelle bestens danke, wurde mir dann auch noch von Hrn. Dr. Julius Obermiller, einem Schüler E. v. Pechmanns, eine Probe dieser Säure zur Verfügung gestellt, deren vergleichendes Studium mit unserer Säure die Annahme der Identität außer Zweifel stellte.

M. Guthzeit.

lang mit diesem Oxydationsmittel behandelt wurden, war die Zersetzung anscheinend zu weit vorgeschritten, denn Spaltungsprodukte ließen sich nicht fassen.

Auch mit Wasserstoffsuperoxyd und mit Natriumhypochlorit und mit schmelzendem Kalihydrat konnten bisher keine besseren Resultate erhalten werden.

Des vergeblichen Versuches, durch die trockene Destillation der Silbersalze (19 g), gemischt mit 15 g ausgeglühetem Quarz, und bei Durchleitung eines getrockneten Kohlensäurestromes zu charakterisierbaren Kohlenwasserstoffen zu gelangen, ist schon im einleitenden Teil Erwähnung getan, so soll die nähere Aufarbeitung auch nicht beschrieben werden.

Nachweis der gesättigten Natur des Polymerisationsproduktes vom Schmelzp. 103° durch die Bestimmung der Molekularfraktion dieses Esters.

Die Bestimmung der Dichte (mittels Ostwalds Pyknometer) und des Brechungsindexes in benzolischer Lösung bei 17,5° (mit dem Pulfrichschen Totalrefraktometer für Natriumlicht gemessen) ergab:

$$n_{D17,5^\circ} = 1{,}4970 \text{ und } d_{17,5^\circ} = 0{,}9256.$$

Es waren 4,4772 g reinster Ester gelöst in 21,2784 g thiophenfreiem Benzol.

Hieraus berechnet sich nach der Lorenz-Lorentzschen Formel die spezifische Refraktion der Lösung:

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} = \frac{1}{d_1} \text{ zu } 0{,}3161.$$

Das angewandte Lösungsmittel zeigte:

$$n_{D17,5^\circ} = 1{,}5012 \text{ und } d_{17,5^\circ} = 0{,}8826.$$

Bezeichnen n_1 und d_1 Brechungsindex bzw. Dichte der benzolischen Esterlösung, n_2 und d_2 des Lösungsmittels, n und d den unbekannten Brechungsindex bzw. die unbekannte Dichte des Esters und p den Prozentgehalt des gelösten Stoffes in der Lösung (er berechnet sich zu 17,383%) so erhält man nach der Gleichung:

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_2} \cdot \frac{100 - p}{100} + \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{p}{100}$$

für die spezifische Refraktion des Esters = 0,23125. Da das Molekulargewicht ($C_{30}H_{44}O_{16}$) beträgt 660,44, so folgt daraus eine Molekularfraktion = 152,73. Andererseits ergibt sich unter Annahme einer Strukturformel ohne doppelte Kohlenstoff-

bindung, wenn man die von Conrady[1]) für Natriumlicht berechneten Atomrefraktionen der Rechnung zugrunde legt, eine Molekularrefraktion von 153,03.

Die ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung schließt das Vorliegen einer ungesättigten Verbindung mit Gewißheit aus.

Versuche mit Dicarboxylglutaconsäuretetramethylester.

Darstellung der Natriumverbindung.

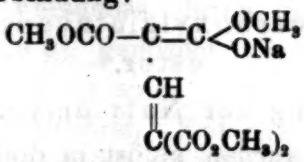
34,9 g Natrium wurden gelöst in 600 ccm über Calciumoxyd entwässertem Methylalkohol, nach dem Erkalten dann zugefügt 100 g malonsaures Methyl, umgeschüttelt, und nun ein Überschuß von Chloroform (50—60 g) zugegeben. Nachdem sich die Reaktion im heißem Wasserbad vollzogen hatte, filtrierte man vom ausgeschiedenen Kochsalz (gef.: 39,22% Na und 60,46% Cl; bew.: 39,40% und 60,60%) heiß ab und ließ das Filtrat zur Abscheidung der Natriumverbindung in offenen Schalen stehen. Es zeigte sich aber bald, daß wegen der ziemlich bedeutenden Löslichkeit des Natriummethylesters in Methylalkohol einerseits und der Natriumsalze der infolge teilweiser Verseifung mitentstandenen Säuren anderseits, selbst bei wiederholtem Lösen und Auskristallisieren eine scharfe Trennung dieser Produkte, wie man sie beim Dicarboxylglutaconsäureäthylester ausführt, hier nicht möglich ist. So wurde die Reindarstellung des Natriummethylesters zweckmäßig, wie folgt, vorgenommen:

Man läßt die alkoholische Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade vollständig eindunsten und trocknet den Rückstand (ca. 90 g) gut im Vakuum. Diesem Rohprodukt wird nach gründlicher Behandlung mit Äther, zur Entfernung von unverändertem Malonester und etwa entstandenem Isabutanhexacarbonsäuremethylester[2]) durch wiederholtes Auskochen mit Aceton die größte Menge Natriummethylester entzogen und schließlich eine vollständige Trennung durch 12—15 stündiges Extrahieren im Soxhlet-Apparat mit Aceton erzielt. Trennt man den nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibenden

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 210.

[2]) Coutelle, dies. Journ. [2] 75, 56 (1906).

Methylester durch häufiges kräftiges Schütteln mit Chloroform in der Kälte — das ihn nicht löst — noch von einer in konzentrierter Lösung dunkelrotbraunen, in trockenem Zustande pechähnlichen Verbindung, wahrscheinlich einem Gemisch von Natriumverbindungen des Isobutanhexacarbonsäuremethylesters[1]), so stellt der gewonnene gelbe Körper die reine, gewünschte Natriumverbindung:



dar.

Die Ausbeute aus 100 g Malonester betrug stets 50 g Natriumverbindung, d. i. 44,5% der Theorie.

1. 0,2918 g gaben 0,0706 g Na_2SO_4.
2. 0,2686 g gaben 0,0652 g Na_2SO_4.

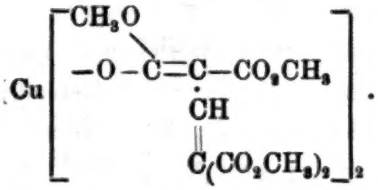
	Berechnet für $C_{11}H_{15}O_8Na$:	Gefunden: 1.	2.
Na	7,78	7,85	7,86 %.

Die Verbindung schmilzt bei 247°—248°. Sie ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und auch Äthylalkohol. Bei Zimmertemperatur lösen 100 g Aceton 1,375 g, in der Wärme bedeutend mehr. Ihre neutral reagierende 5 prozentige Lösung gibt, im Gegensatz zur Natriumverbindung des Äthylesters, keine Fällungen mit Chlorcalcium-, Chlorbaryum-, Bleiacetat-, Zinkacetat-, Nickelchlorid-, Kobaldnitrat-, Magnesiumsulfat- und Mangansulfatlösungen. Mit Silbernitrat tritt in der Kälte keine Veränderung, beim Erhitzen Bildung eines Silberspiegels ein. Ätherisches Eisenchlorid ruft in der alkalischen Lösung die typische violette Färbung der Enolform hervor. Nur Kupfer- und Quecksilbersalze bewirken schwerlösliche kristallinische Niederschläge mit dem Natriummethylester; während der Äthylester, seiner Enolnatur gemäß, bekanntlich auch eine schwerlösliche Kupferverbindung liefert, entsteht in seiner Lösung mit Quecksilberchlorid nur eine starke milchige Trübung, die beim Schütteln unter Ausscheidung öliger Tropfen wieder vollständig verschwindet. Es ist also hiernach die sofort ausfallende kristallinische Quecksilberverbindung des Methylesters seine charakteristiche Metallverbindung.

[1]) Coutelle, dies. Journ. [2] 75, 65.

Kupfer- sowie Quecksilberverbindungen wurden näher untersucht.

Darstellung der Kupferverbindung:



10 g Natriummethylester, gelöst in einer Mischung von 200 ccm Wasser und 20 ccm Methylalkohol, schieden auf Zusatz von 100 ccm einer kalt gesättigten Lösung von essigsaurem Kupfer sofort einen grüngelben Niederschlag ab; nach kurzem Ermärmen auf 40° wurde dieser abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

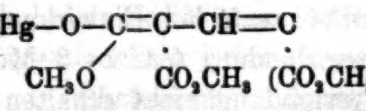
Metallbestimmungen der aus Methylalkohol umkristallisierten Verbindung.

1. 0,5080 g gaben 0,0657 g Cu.
2. 0,5048 g gaben 0,0654 g Cu.

	Berechnet für $(C_{11}H_{13}O_8)_2Cu$:	Gefunden: 1.	2.
Cu	10,43	10,33	10,35 %.

Diese Kupferverbindung schmilzt bei 245°– 246° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Sie ist zum Unterschied der entsprechenden Äthylesterverbindung in heißem Benzol unlöslich; löst sich aber in Chlorotorm mit braungelber und in Methylalkohol mit grüner Farbe. Die heißen Lösungen scheiden die Verbindung beim Erkalten in Kriställchen ab, die unter dem Mikroskop kurze, gut ausgebildete, derbe Prismen sind.

Darstellung des Mercurichlorid-ω_2, ω_2'-propentetracarbonsäuremethylesters:



Fügt man zu einer Lösung von 6 g Natriummethylester in 150 ccm Wasser ca. 100 ccm einer 7 prozentigen Quecksilberchloridlösung, so entsteht sofort ein weißer kristallinischer Niederschlag, der abfiltriert, ausgewaschen und im Vakuum ge-

trocknet (er zeigt sich noch bei 105° unverändert) seinen Analysenresultaten nach der obigen Formel entspricht.

1. 0,5039 g gaben 0,2306 g HgS.
2. 0,5088 g gaben 0,2332 g HgS.
3. 0,5018 g gaben 0,1419 g AgCl.
4. 0,5586 g gaben 0,1622 g AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_8Hg.Cl$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
Hg	39,33	39,44	39,48	—	— %
Cl	6,97	—	—	6,99	7,18 „.

Die Verbindung schmilzt bei 178°—180° zu einer emailleartigen Masse. In der Kälte ist sie leicht löslich in Aceton, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol, bei Erwärmen auch in wäßrig-alkoholischen Lösungen; Benzol löst sie in der Hitze und kristallisiert sie daraus in hübschen, zu Büscheln vereinigten Prismen.

Mit Natronhydrat findet sofort in der Kälte Abscheidung von Quecksilberoxyd unter Entstehung einer gelben Lösung der Natriumverbindung statt. Quecksilber ist also durch Vermittelung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden.[1]) Dies wird auch durch das Verhalten der Verbindung gegen ätherisches Eisenchlorid bestätigt, mit dem in alkoholischer Lösung sofort die intensive Blauviolettfärbung eintritt, ferner auch durch das Verhalten gegen Chloride:

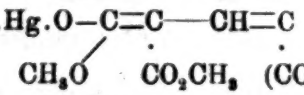
Fügt man zu der in Wasser suspendierten Quecksilberverbindung hinreichend eine Lösung von Chlorkalium zu, so entsteht die gelbe Lösung von gebildetem Kaliummethylester und es resultiert eine klare Flüssigkeit, in der die komplexe Verbindung von K_2HgCl_4 anzunehmen ist, die nicht wieder die ursprüngliche Quecksilberchloridverbindung zurückbildet.

Die neutrale Quecksilberverbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters konnte auch bei Einwirkung mit einem Überschuß von Natriumverbindung (ca. 2—3 Mol.) auf 1 Mol. der Quecksilberchloridverbindung nicht erhalten werden.

---

[1]) E. Biilmann, Ber. 35, 2571 (1902).

Darstellung des Mercuriacetat-ω_2, ω_2'-propentetracarbonsäuremethylesters:



In der Hoffnung die Bildung der neutralen Quecksilberchloridverbindung vielleicht mittels Mercuriacetat zu gewinnen, wurden 3 g Natriummethylester, gelöst in 100 ccm Wasser und unter Umrühren eine kalt gesättigte Lösung von Quecksilberacetat langsam zugefügt. Eine erst eintretende Fällung löste sich bei weiterer Zugabe unter Abscheidung einer geringen weißgelblichen zusammengeballten Masse (ca. 0,4 g) wieder auf. Durch schnelles Abfiltrieren entfernte man diese, und es fiel nun nach dem Versetzen mit einem bedeutenden Überschuß des Fällungsmittels (im ganzen ca. 10 g) ein dicker flockiger Niederschlag aus, der nach dem Absetzen abgesaugt und getrocknet wurde. Im Filtrat setzte sich bei längerem Stehen nochmals eine geringe Menge der sehr hübsch in sternförmig gruppierten Nädelchen auskristallisierenden Verbindung ab. Die Ausbeute betrug 4,5 g.

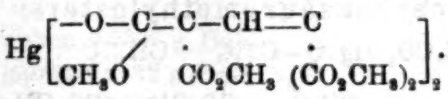
0,4078 g gaben 0,1784 g HgS.
0,3774 g gaben 0,1648 g HgS.
0,2546 g gaben 0,0732 g H_2O und 0,2712 g CO_2.
0,3235 g gaben 0,0912 g H_2O und 0,3435 g CO_2.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_8Hg(C_2H_3O_2)$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	
C	29,31	—	—	29,03	28,96	%
H	3,03	—	—	3,32	3,15	„
Hg	37,58	37,71	37,70	—	—	„.

Das Vorhandensein einer leicht abspaltbaren Acetylgruppe wurde durch die Essigesterreaktion nachgewiesen.

Die Verbindung ist in Äther unlöslich; in Chloroform zerfließlich; in Alkohol, Aceton und Essigester leicht löslich; in Benzol und Amylalkohol in der Wärme löslich und kristallisiert beim Erkalten in langgestreckten Prismen wieder aus (Schmelzpunkt 147°—148°). In alkoholischer Lösung gibt Eisenchlorid die Blauviolettfärbung des Enolesters. Natronhydrat scheidet schon in der Kälte Quecksilberoxyd ab; gegen die Chloride der Alkalien verhält sie sich wie die vorher beschriebene Quecksilberchloridverbindung.

Darstellung der neutralen Mercuriverbindung:



Bei der Beschreibung der Gewinnung des vorigen Präparates wurde der Entstehung eines zuerst abgeschiedenen geringen weißgelblichen Fällungsproduktes Erwähnung getan und deutete eine Quecksilberbestimmung auf das Vorliegen der bis dahin noch nicht erhaltenen neutralen Verbindung:

0,3586 g gaben 0,1124 g HgS = 27,02 % Hg.
Berechnet für $C_{22}H_{26}O_{16}Hg$ = 26,08 % Hg.

Die Annahme, daß die Bildung der nur so geringen Menge ihren Grund in der Anwendung eines zu bedeutenden Überschusses an Fällungsmittel gehabt habe, bestätigte nun der weitere Versuch, der mit überschüssigem Natriummethylester angestellt wurde.

1 g Natriumverbindung wurde in 25 ccm Wasser gelöst und tropfenweise unter Umrühren eine stark verdünnte Lösung von 0,5 g Mercuriacetat (Theorie: 0,54 g) zugefügt. Die bei dem jedesmaligen Einfallen eines Tropfens auftretende Fällung löste sich anfangs wieder auf; allmählig aber entstand ein feinkristallinischer Niederschlag, während die Flüssigkeit ihre gelbe Farbe beibehielt.

Die Ausbeute an der so erhaltenen Quecksilberverbindung, deren Metallgehalt der erwarteten Theorie entsprach, betrug 1,1 g.

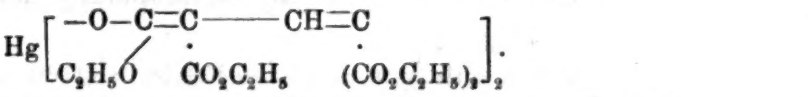
0,2936 g gaben 0,0906 g HgS = 26,60 g Hg.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Produktes sind vollkommen analog denen der Quecksilberacetatverbindung, ebenso das Verhalten gegenüber Natronlauge, ätherischem Eisenchlorid und den Chloralkalien. Die Verbindung erweicht bei 154° und ist bei 156° geschmolzen. Sie kristallisiert in schönen regelmäßigen Prismen.

Bei einem Versuch zur Gewinnung dieses Mercuridicarboxylglutaconsäuremethylesters durch Einwirkenlassen einer zur quantitativen Bildung ungenügenden Menge von Mercurichlorid in wäßriger Lösung auf überschüssige Natriumverbindung wurde ein Gemenge der neutralen Quecksilberverbindung mit viel Quecksilberchloridverbindung erhalten.

Der Grund dieses Verhaltens dürfte in der geringeren Dissoziation und der größeren Schwerlöslichkeit der erst sich bildenden Chloridverbindung gegenüber der Acetatverbindung zu suchen sein, die bei der Darstellung der neutralen Quecksilberverbindung auch intermediär entsteht.

Darstellung der flüssigen neutralen Mercuriverbindung des Dicarboxylglutaconsäureäthylesters:



6 g Natriumverbindung in 200 ccm Wasser, im Scheidetrichter gelöst und 2,7 g festes Mercuriacetat hinzugefügt, gaben eine starke milchige Trübung, die beim Durchschütteln wieder verschwand, zugleich aber setzten sich zähnflüssige farblose Öltropfen an den Glaswänden ab. In Äther aufgenommen, hinterblieben nach dessen Verdunsten ca. 7 g eines farblosen, in dicken Schichten schwach gelbgrünen, dickflüssigen Öles, dessen Analysendaten auf die obige Formel gut stimmten.

1. 0,2796 g gaben 0,1204 g H_2O und 0,4304 g CO_2.
2. 0,4550 g gaben 0,1222 g HgS.
3. 0,5056 g gaben 0,1348 g HgS.

	Berechnet für $C_{30}H_{42}O_{16}Hg$:	Gefunden: 1.	2.	3.	
C	41,92	41,98	—	—	%
H	4,94	4,83	—	—	„
Hg	23,29	—	23,14	22,98	„.

Das Öl ist in Wasser unlöslich, wird aber von den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. In seinem sonstigen Verhalten gegen die vorher angewandten Reagentien stimmt es mit dem des neutralen Mercurimethylesters durchaus überein. Das Öl neigt leicht zur Reduktion und färbt sich bei längerem Stehen allmählig dunkel von abgeschiedenem Quecksilber.

Darstellung einer komplizier zusammengesetzten Organoquecksilberverbindung des Dicarboxylglutaconsäureäthylesters:

$C_{15}H_{20}O_8Hg(OH)_2.3HgC_2H_3O_2$ (?).

Zur Gewinnung einer Quecksilberacetatverbindung wurde eine Lösung von 10 g Natriumäthylester in 600 ccm Wasser

mit 12 g festem Mercuriacetat wiederholt kräftig im Scheidetrichter durchgeschüttelt. Da die hierbei wieder abgeschiedenen zähflüssigen Öltropfen trotz des Überschusses an Mercuriacetat bestehen blieben, gab man wieder Äther zu und trennte nach häufigem Umschütteln und längerem Stehen Äther- und Wasserschicht. Das aus ersterer zurückerhaltene Öl, das Hauptprodukt der Umsetzung, wog 8,8 g und war wieder die neutrale vorher beschriebene Metallverbindung mit 23,29% Hg (Gef.: 23,12%).

Aus der wäßrigen Schicht kristallisierten allmählig feine weiße Nädelchen aus, deren Menge nach einwöchentlichem Stehen abfiltriert und getrocknet 3,4 g betrug; mikroskopisch betrachtet, erschienen sie als derbe lange Prismen.

Den Analysendaten nach darf man, mit einigem Vorbehalt, für das Produkt die oben gegebene Formel aufstellen.

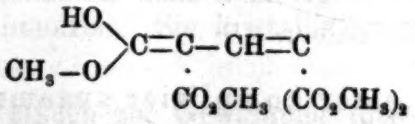
1. 0,3222 g gaben 0,0550 g H_2O und 0,1939 g CO_2.
2. 0,3178 g gaben 0,0597 g H_2O und 0,2100 g CO_2.
3. 0,3505 g gaben 0,2402 g HgS.
4. 0,2818 g gaben 0,1935 g HgS.

	Berechnet für $C_{21}H_{32}O_{17}Hg_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	
C	18,56	17,90	18,03	—	—	%
H	2,38	2,09	2,11	—	—	„
Hg	59,02	—	—	59,06	59,19	„.

Das Vorhandensein von Acetylgruppen wurde durch die Essigesterreaktion sicher nachgewiesen.

Auch eine Anzahl weiterer Reaktionen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, sprachen zu gunsten einer derartigen Zusammensetzung dieser Mercuriacetverbindung. —

Darstellung des freien Aci-dicarboxylglutaconsäuremethylesters:



Zersetzt man die auf dem oben besprochenen Wege erhaltene Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, nimmt den ausgeschiedenen Ester in Äther auf, so hinterbleibt nach dessen Verdunsten ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

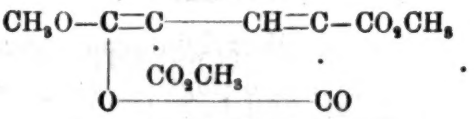
Die Verbrennungswerte entsprachen der Theorie.

1. 0,1998 g gaben 0,0936 g H_2O und 0,3516 g CO_2.
2. 0,2130 g gaben 0,0968 g H_2O und 3,744 g CO_2.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_8$:	Gefunden: 1.	2.
C	48,15	48,00	47,93 %
H	5,16	5,25	5,12 „.

In alkoholischer Lösung gibt es mit ätherischem Eisenchlorid sofort die intensive Blaufärbung der Enolform.

Darstellung des Methoxylcumalindicarbonsäuremethylesters:



Schmelzpunkt 128°—129°.

7 g Ester wurden unter 20 mm Druck in genau derselben Art, wie sie bei der Behandlung des Dicarboxylglutaconsäureäthylesters beschrieben ist, erhitzt. Als der Inhalt im Destillierkolben nach ca. 25 Minuten bei bis auf 220° gesteigerter Temperatur weinrot gefärbt war, unterbrach man die Operation und ließ das dickflüssige Öl im Vakuumexsikkator erstarren. Die Ausbeute dieses Rohprodukts betrug 5,5 g (90% der Theorie). Die weitere Reinigung geschah durch Abpressen auf Tonplatten und Umkristallisieren aus viel hochsiedendem Ligroin. Das so erhaltene Präparat bildete sehr kleine, nur unter dem Mikroskop deutlich sichtbare Prismen.

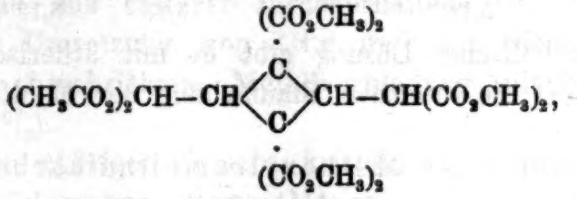
1. 0,2390 g gaben 0,0879 g H_2O und 0,4330 g CO_2.
2. 0,2190 g gaben 0,0831 g H_2O und 0,3960 g CO_2.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_7$:	Gefunden: 1.	2.
C	49,57	49,42	49,31 %
H	4,17	4,10	4,25 „.

Dieses Cumalinderivat ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Essigester; als gutes Mittel zum Umkristallisieren eignet sich Schwefelkohlenstoff oder Ligroin, worin die Substanz in der Kälte fast unlöslich, in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Die Löslichkeit in Ligroin (heiß) beträgt in 500 ccm ca. 1,2 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 128°—129°. Die methylalkoholische Lösung wird durch ätherisches Eisen-

chlorid nicht gefärbt; dagegen tritt nach vorherigem Erwärmen durch Rückbildung des Enoldicarboxylglutaconsäuremethylesters sofort die charakteristische Tiefblaufärbung ein.

Bildung des Polymerisationsproduktes:



Schmelzpunkt 220°—222°.

Mischt man 5 g Dicarboxylglutaconsäuremethylester mit 5 ccm wasserfreiem Äther und fügt unter jedesmaligem Umschütteln 4—5 Tropfen Piperidin hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit goldgelb und schon im Verlaufe einer halben Stunde beginnt ein kristallinischer Niederschlag sich abzuscheiden. Nach drei Wochen langem Stehen bestand der Inhalt des Kölbchens aus einer gleichmäßig gelbgefärbten Kristallmasse. Zur weiteren Reinigung erhitzte man das Rohprodukt mit ca. 40 ccm Methylalkohol, wobei es ungelöst blieb, saugte ab und erhielt nach dem Trocknen 3,8 g (76% der Theorie), hübsche glänzende Prismen bildend, besonders nach dem Umkristallisieren aus heißem Cumol oder Nitrobenzol, vom Schmelzp. 221°—222°.

Analysenzahlen und Molekulargewichtsbestimmung bewiesen das das Vorliegen des oben formulierten Produkts.

1. 0,1882 g gaben 0,0852 g H_2O und 0,3320 g CO_2.
2. 0,1674 g gaben 0,0775 g H_2O und 0,2946 g CO_2.

	Berechnet für $C_{22}H_{28}O_{16}$:	Gefunden: 1.	2.
C	48,15	48,09	47,97 %
H	5,16	5,10	5,20 „.

Bestimmungen des Molekulargewichtes nach der Methode der Siedepunktserhöhung in Nitrobenzol.

	1.	2.
L =	17,355 g	17,355 g
δ =	0,3472 g	0,8711 g
Δ =	0,180°	0,451°
K =	50,1	50,1.

Nach $M = K \cdot \frac{100\,\delta}{\Delta L}$.

Berechnet für $C_{22}H_{28}O_{16}$:	Gefunden: 1.	2.
548	557	562.

Sehr unterschiedlich vom Verhalten des bimeren Äthylesters ist die vorliegende Verbindung in Aceton, Chloroform, Eisessig, Äther und Alkohol, auch in der Siedehitze außerordentlich schwer löslich. Als brauchbares Umkristallisationsmittel wurden die Homologen des Benzols und auch Nitrobenzol gefunden.

Einige Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn C. v. Rechenberg[1]): „Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck"

von

Christian Johannes Hansen.

In einer unter diesem Titel erschienenen Arbeit weist Herr C. v. Rechenberg „auf eine Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck hin, .. die es verdient, eingehender erörtert zu werden, weil sie wohl allgemein nicht beachtet wird." Herr v. Rechenberg ist nämlich der Ansicht, die bekannte Forderung der Vermeidung von Druckdifferenzen bei Siedepunktsbestimmungen zwischen Ort des Thermometers und Manometers werde „wohl allgemein nicht berücksichtigt", ... selbst nicht bei Forschern, „deren Arbeiten Anspruch auf wissenschaftliche Genauigkeit machen".

Auf diese Fehlerquelle wird indessen selbst bei Atmosphärendruck stets in erster Linie Rücksicht genommen, worüber die gebräuchlichen Lehrbücher usw. der Physik genügenden Aufschluß geben. Auch in den von mir für das Handbuch von Th. Weyl „Die Methoden der organischen Chemie" (Leipzig 1909, Georg Thieme) gelieferten Beiträgen über „Siedepunkt" und „Destillation" (Bd. I, S. 224 ff.) finden sich zahlreiche darauf bezügliche Hinweise.

[1]) Dies. Journ. [2] 79, 475 (1909).

Herr v. Rechenberg zitiert nun zwar auf S. 489 seiner Arbeit diese Abschnitte und reproduziert sogar eine Abbildung daraus auf S. 483; dennoch scheint diese zahlreichen Hinweise darin nicht bemerkt zu haben; dadurch wird notwendigerweise der Anschein erweckt, als ob diese elementare Fehlerquelle von mir in den erwähnten Abschnitten des Handbuches von Weyl ebenfalls vernachlässigt, wenn nicht gar ganz übersehen worden sei. Ich bin deshalb genötigt, näher darauf zurückkommen.

Es heißt dort nämlich zunächst auf S. 227 wörtlich: „Diese Kompressionen, die stets Überhitzung des Dampfes im Gefolge haben, können natürlich auch bei zu engem Abfluß für die Dämpfe eintreten. Man muß deswegen stets auf genügend weite Gefäße achten"; auf S. 228 sodann: „Gegen Kompressionen sind die Dämpfe natürlich jetzt auch viel empfindlicher; die Siedetemperatur ist ja bei geringerem Druck — (es handelt sich hier um Siedepunktsbestimmungen bei vermindertem Druck) — in höherem Maße von demselben abhängig. Der ausreichenden Weite des Abflußrohres ist deshalb erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken; die gebräuchlichen Fraktionierkolben sind besonders für hochsiedende Substanzen in dieser Beziehung zu eng." Ferner wird dann bei Besprechung der Gefäße zur Destillation unter vermindertem Druck und im Vakuum auf S. 271 ff. wiederholt darauf hingewiesen, daß man nicht die üblichen engen Kolben wählen sollte, ebenso wie bereits auf S. 246 ff. bei Besprechung der verschiedenen Destillationsgefäße die Maße angegeben werden, bei deren Einhaltung man von dem gerügten Fehler freie Gefäße erhält, — vor allem für solche Zwecke, „bei denen es auf genaue Temperaturbestimmung ankommt", — sowie an manchen anderen Stellen. So sind denn auch überhaupt alle abgebildeten Fraktionierkolben mit Absicht sehr weit gehalten und für das Handbuch neu entworfen worden, da es nicht tunlich erschien, aus Katalogen usw. Abbildungen der üblichen Destilliergefäße mit bekanntermaßen zu engen Dampfwegen zu entnehmen, wie denn auch schließlich die von Herrn v. Rechenberg aus dem Handbuch Bd. I, S. 258 entnommene Reproduktion einer Apparatur zur Destillation im absoluten Vakuum nach Krafft-Hansen mit einem S. 273 ff. eingehend beschriebenen sehr weiten Destillationsgefäß aus-

gestattet ist; es ist selbstverständlich, daß in Gefäßen mit Dampfwegen von fast derselben Größe wie die Flüssigkeitsoberfläche zumal bei verschwindenden Drucken — also sehr dünnen Dämpfen — keine Dampfdrosselungen festzustellen sind.

Diese Erörterungen sind Herrn v. Rechenberg wohl entgangen.

Im übrigen ist die Abstellung der Fehlerquelle nach dem Vorschlage des Herrn v. Rechenberg durch direktes Anbringen des Manometers am Siedegefäß überflüssig, da hierdurch die Apparatur unhandlich wird und eine solche Maßnahme bei den von mir empfohlenen weiten Kolben erfahrungsgemäß nicht erforderlich ist. Denn wie man sich leicht überzeugen kann, zeigt ein Siedekolben wie der auf S. 273 Abb. 228 reproduziert mit dieser Vorrichtung an keiner Stelle, weder unter- noch oberhalb des Abflusses, gegenüber einem hinter der Vorlage angebrachten Manometer selbst bei heftigster Destillation merklichen Überdruck an.

Nach Herrn v. Rechenberg sollen nun aber weiter die bei hochmolekularen Substanzen beobachteten Temperaturgefälle in den Dampfsäulen allgemein durch Druckgefälle infolge von allerlei Störungen im Kolbenhals entstehen — S. 486/487. Er spricht von „Dunstwolken", die man in den üblichen Gefäßen beobachten könne. Solche „Dunstwolken" sind erfahrungsgemäß bei vermindertem Druck nicht festzustellen; sie sind nämlich unmöglich, weil die erforderlichen Nebelbläschen bei geringem Druck wegen der Oberflächenspannung der Körper besonders bei geringsten Drucken fast stets vollkommen, bei hohem Vakuum sogar gänzlich ausgeschlossen sind. Sodann stellt er zwar experimentell fest, daß allgemein im Kolben selbst gegenüber der Vorlage infolge Drosselung des Dampfes Überdruck zu finden sei. Damit ist aber das Problem der Steighöheneinflüsse ebenso wenig gelöst. Denn dabei mißt Herr v. Rechenberg nur den Druck an einer beliebigen Stelle des Kolbenhalses einerseits, sodann in der Vorlage; er stellt somit also gar nicht das den beobachteten Temperaturdifferenzen im Kolbenhals entsprechende Druckgefälle in demselben fest, wozu seine Apparatur auch nicht ausreichen würde, da durch Kodensationen usw. im Verbindungsrohr Fehler entstehen; vielmehr fällt das von ihm beobachtete

Druckgefälle zum allergrößten Teil in das Abflußrohr zur Vorlage, das ca. 15—20 mal enger als der Kolbenhals zu sein pflegt und infolgedessen an den Drosselungen die Schuld trägt: Dies in den fehlerhaften engen Gefäßen allerdings gewöhnliche Druckgefälle im Abflußrohr steht natürlich nicht in kausalem Zusammenhang mit den Temperaturdifferenzen im Kolbenhals selbst. Die Erklärungsversuche der Steighöhendifferenzen des Herrn v. Rechenberg sind also nicht weiter diskutabel, ebenso wenig die unklaren Definitionen von Siedepunkten und Verdampfungen auf S. 486. —

Durch Anbringen des Manometers am Siedekolben wird also auch hier nichts weiter an Aufklärung der zwar verwickelten, aber exakten physikalischen Betrachtungen wohl zugänglichen Erscheinungen erreicht. Der Raum verbietet mir hierauf näher einzugehen; ich habe mich daher darauf beschränkt, die Unhaltbarkeit der Erklärungsversuche des Herrn v. Rechenberg hier nur kurz zu skizzieren. —

Was sodann die experimentellen Versuche des Herrn v. Rechenberg, der Aufklärung des von ihm gerügten Fehlers näherzukommen anbetrifft, so sind diese physikalisch nicht stichhaltig.

Nach S. 478 ff. wird nämlich in einer 25 l haltenden Kupferblase mit einem Dampfrohr unbekannter Länge und variablen Querschnittes ermittelt, wie viel Überdruck der Dampf von unter ca. 760 mm in der Blase siedendem Wasser bei einer bekannten Dampfgeschwindigkeit in der Blase selbst gegenüber dem Atmosphärendruck besitze. Dabei werden zunächst unzulässigerweise einmal die Kondensationsverhältnisse nicht berücksichtigt; sodann aber wird fehlerhafterweise die Veränderung der Dampfgeschwindigkeit außer durch Variierung der Wärmezufuhr durch Verengerung des Dampfrohres vermittelst Einlagen bewirkt. Aus den hieran erzeugten und festgestellten Überdrucken als Grundlagen ermittelt dann Herr v. Rechenberg auf S. 479 usw. für Dämpfe der verschiedensten Substanzen, die in ganz anderen Gefäßen — gewöhnlichen Fraktionierkolben — unter ganz anderen Bedingungen teilweise bei ca. 200 fach geringerem Druck destilliert werden, aus den auf Grund von Dampfdichte, Rohrquerschnitt und übergegangener Menge berechneten Dampfgeschwindigkeiten die jeweilig zu erwartenden Überdrucke, in-

dem er aus der am Wasserdampf bei verschiedenen Dampfgeschwindigkeiten in der großen Kupferblase ermittelten Überdrucktabelle auf S. 478 einfach die entsprechenden Überdrucke abliest. (S. 479.) Ein solches Verfahren erforderte nun aber die Gültigkeit folgenden Satzes: „Wenn an irgend einer Substanz in irgend einem Gefäß, auf dessen Form, Material, Weite und Länge der Dampfwege usw. es nicht ankommt, bei einer gewissen Dampfgeschwindigkeit unter irgend einem Druck ein bestimmter Überdruck infolge Drosselung des Dampfes im Gefäß selbst gegenüber der Vorlage festgestellt wird, so kann unter beliebigen Drucken — von 760—0,001 mm — bei beliebigen Substanzen von beliebigem Molargewicht und Siedepunkt, die in beliebigen Gefäßen mit beliebig weiten und langen Dampfwegen destilliert werden, bei derselben Dampfgeschwindigkeit im Destilliergefäß stets derselbe Überdruck angenommen werden." — Diese Voraussetzung wäre physikalisch bereits nicht mehr diskutabel. —

Übrigens enthält die „Berechnung" der Unmöglichkeit der Destillation von Heneicosan $C_{21}H_{44}$ unter 0,001 mm (S. 484) einen elementaren Fehler, weil ein unter ca. 0,05 mm Überdruck strömender Dampf, der sich nach Herrn v. Rechenberg durch Drosselung von 0,001 mm zu diesem Druck aufgestaut haben soll, unter diesem Druck in Rechnung zu setzen wäre; denn unter diesem Druck stehend verläßt er das Gefäß; es strömte also bei derselben Dampfgeschwindigkeit dann die 50fache Gewichtsmenge Substanz in Dampfform durch das Dampfrohr. — Derselbe Fehler findet sich auch bereits bei Berechnung der Tabelle auf S. 479. —

Sehr bedenklich sind auch die Vorschläge des Herrn v. Rechenberg zur Ausführung von Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck. So wird auf S. 480 empfohlen, man solle durch eine „ganz minimale" Undichtigkeit des Kautschukverschlusses am Manometer den Dampfzutritt zum Quecksilber durch einströmende Luft verhindern. Davor ist im Gegenteil ausdrücklich zu warnen, da nachweisbare Undichtigkeiten am Manometer erfahrungsgemäß zu hohen lokalen Druck bewirken. Wie aber fängt es Herr v. Rechenberg an, einen Kautschukschlauch so über ein Glasrohr zu ziehen, daß eine „ganz minimale" — d. h. unschädliche — Undichtigkeit resul-

tiert? — Es erscheint hierdurch erklärlich, daß Herr v. Rechenberg recht oft zu hohe Drucke in seinen Gefäßen selbst gegenüber der Vorlage hat konstatieren können. —

Ein weiterer experimenteller Fehler ist sodann bei Herrn v. Rechenberg in bezug auf die Anwendung von Heizbädern zu konstatieren, auf dessen Wichtigkeit ich mich deshalb erneut hinzuweisen genötigt sehe. Sowohl S. 486 als auch besonders S. 491 unten erklärt er es nämlich als absolut erforderlich, seine Siedegefäße völlig in das Heizbad einzutauchen, „so daß eben noch der Quecksilberstand am Thermometer abgelesen werden kann.“ Hierbei wird dann also auch der Dampf, der sich ja bereits auf der Siedetemperatur befindet, also an Verdampfungsenergie gesättigt ist, nochmals einer besonderen Energiezufuhr durch das als Heizquelle viel wärmere Bad ausgesetzt; der Erfolg ist dann natürlich zumal bei dünnen — unter geringem Druck stehenden — Dämpfen eine Überhitzung, zugleich auch eine Druckerhöhung. Daher ist es zumal bei dünnen Dämpfen natürlich ein erheblicher Fehler, mit Dampf erfüllte Gefäßteile der Badhitze auszusetzen; schon bei Siedepunktsbestimmungen unter höheren Drucken hat man bekanntlich sehr mit diesem Fehler zu rechnen. — Die in dieser Hinsicht gefährlichsten Bäder sind übrigens bekanntermaßen die Luftbäder. Denn da die Luft gegenüber anderen festen und flüssigen Substanzen nur eine relativ geringe Wärmekapazität, auf das Volumen bezogen, besitzt, dazu auch noch ein schlechter Wärmeleiter ist, so muß sie erfahrungsgemäß in einem Destillationsheizbade eine dem Siedepunkt gegenüber relativ hohe Temperatur besitzen, um die ziemlich große Verdampfungswärme übertragen zu können. Aber gerade dieser Umstand ist umgekehrt für die Überhitzungseffekte besonders wesentlich, weil eine geringe Wärmemenge wiederum hinreicht, den Dampf merkbar zu überhitzen. — Aus diesen Gründen habe ich denn auch die Verwendung von Bädern mit leichtflüssigen Metalllegierungen auf das Wärmste empfohlen (vgl. z. B. Handbuch v. Th. Weyl Bd. I, S. 278ff.); diese sind sauber und handlich im Gebrauch, lassen sich empfindlich regulieren und ermöglichen selbst bei ganz kleinen Substanzmengen wegen ihrer großen Wärmeleitfähigkeit tadelloses Arbeiten. Man stellt sie so ein, daß Flüssig-

keits- und Metalloberfläche gleich hoch oder erstere 1—2 mm höher als das Badmetall zu stehen kommt. — Will man aber aus diesen oder jenen Gründen Kondensationsvorgänge ausschließen, dann darf man also unter keinen Umständen, solange man auch nur einigermaßen richtige Temperaturbestimmungen voraussetzen will, seine Destilliergefäße völlig in ein Heizbad einsenken. Vielmehr bleibt dann nichts weiter übrig, als entweder doppelte Dampfmäntel oder Dewarsche Vakuumgefäße, oder für nicht vollkommene Zwecke Asbestumwickelungen usw. anzuwenden. Für die gewöhnlichen Laboratoriumszwecke bleibt letzteres das allein mögliche; über Präzisionsversuche mit Dampfmänteln, zugleich auch über Steighöhenerscheinungen und Überhitzungseinflüsse hoffe ich demnächst berichten zu können. —

Auf die Bewertung meiner Arbeit „Über Verdampfung und Sublimation, insbesondere hochmolekularer Kohlenstoffverbindungen bei Minimaltemperaturen im Vakuum[1])“ von seiten des Herrn v. Rechenberg brauche ich nach voranstehenden Feststellungen nicht einzugehen (vgl. auch die Arbeit von F. Krafft, dies. Journ. 80, 242, 1909).

Leipzig, Chemisches Universitätslaboratorium.

Zur Geschichte der Terpene;

von

J. Kondakow.

Vor kurzem erschien ein Werk von Wallach „Terpene und Campher“[2]), über welches, soweit ich die Literatur verfolgen konnte, keine eingehenden Kritiken, mit Ausnahme einer kurzen Bemerkung in Schimmels Berichten[3]), erschienen sind. Dieses Werk von Wallach verdient nicht nur die Aufmerksamkeit seiner Schüler, denen es gewidmet ist,

[1]) Ber. 42, 200 (1909).

[2]) Otto Wallach, Terpene und Campher. Zusammenfassung eigener Untersuchungen auf dem Gebiet der alicyklischen Kohlenstoffverbindungen. Leipzig, Verlag von Veit & Comp., 1909.

[3]) Bericht von Schimmel & Comp., April 1909, S. 109.

sondern auch aller Fachgenossen, die mit ätherischen Ölen arbeiten, da es die Möglichkeit gibt, sich leicht in den zahlreichen Arbeiten des Verfassers auf genanntem Gebiet, welche zu verschiedener Zeit veröffentlicht sind, zu orientieren.

Dieses Werk hat bei allen seinen Vorzügen jedoch in historischer Hinsicht einige Mängel, welche ungünstig auf den Wert und die Gesamtheit desselben einwirken. Einige Ungenauigkeiten finden sich sowohl in dem allgemeinen, als auch dem speziellen Teil, und sind nach meiner Auffassung so wesentlich, daß sie nicht mit Schweigen und ohne Berichtigung übergangen werden können. Es muß vor allem darauf hingewiesen werden, daß an vielen Stellen des Werkes der Leser nicht erkennen kann, wie der historische Entwicklungsgang dieser oder jener Frage des behandelten Gebiets gewesen ist, besonders in welcher Lage sich die Frage über die Terpene und Campher sowohl in historischer, als auch tatsächlicher Hinsicht befand, als Wallach seine Untersuchungen begann, welche Arbeiten von Wallach eine Fortsetzung von Arbeiten früherer Forscher waren, welche er durch Anregung von anderen Forschern begann, und zum Schluß, welche Arbeiten der Zeitgenossen Einfluß auf die Ansichten von Wallach hatten.

In meiner Abhandlung werde ich mich nicht an die Reihenfolge halten, die vom Verfasser des Werkes eingehalten wird; ich werde mit dem letzten Kapitel des allgemeinen Teiles beginnen, weil es das bedeutendste ist und dabei noch die Schlüsse des vorhergegangenen enthält. Im siebenten Kapitel und an verschiedenen anderen Stellen seines Werkes betont Wallach, als ob nur nach dem Erscheinen seiner Arbeiten es ermöglicht wurde, solche komplizierte Verbindungen, wie die Terpene, die einander so ähnlich sind, näher zu unterscheiden, und die einzelnen Repräsentanten sowohl zu individualisieren, als auch zu charakterisieren, sie richtig zu klassifizieren, die Konstitution derselben zu studieren. Diese grundlegende Behauptungen, welche von ihm als Prognosen ausgesprochen wurden, erhielten eine volle Bestätigung, welche Wallach durch Zitate aus früheren Abhandlungen und späteren Arbeiten stützt. Zur Erkenntnis der Konstitution der Terpene waren nach der Meinung von Wallach „besonders fruchtbar“ die „zuerst ausgesprochene

Hypothese von dem Vorkommen leicht löslicher intracyklischer (intracarbocyklischer) Bindungen im geschlossenen Ringe", ebenso auch die darauf folgende Verallgemeinerung und Voraussehung (1891—1892) über die verschiedene Lagerung der Seitenketten im Moleküle der Terpene („die verschiedene Stellung der Seitenketten im Moleküle"), was jetzt auch in der allgemein angenommenen Nomenklatur durch Ortho-, Meta- und Para-Terpenderivate ausgedrückt wird. In dieselbe Zeit fällt nach der Meinung von Wallach auch die von ihm in den Terpenen angenommene Äthylenbindung (Methylen), welche „die Seitenkette mit dem Ringe verbindet" (S. 183), welche von Baeyer nach drei Jahren als „semicyklisch bezeichnet und am Terpinolen bestätigt wurde."

„Daß mit den oben angeführten, frühzeitig aufgestellten Prognosen im Prinzip das Richtige getroffen wurde, ist, wie gesagt, heute unzweifelhaft. Es darf an dieser Stelle aber nicht unerwähnt bleiben, daß die Vorstellung über die Konstitution der zu der Terpengruppe gehörenden Verbindungen von anderen Chemikern noch ganz wesentlich erweitert wurde." Auf solche Weise ist es ersichtlich, daß Wallach die Entstehung dieser Ideen und die endgültige Feststellung aller dieser, für die Chemie der Terpene so wichtigen Fragen sich zuschrieb und noch jetzt ausschließlich zuschreibt, nur anführend, daß „andere Chemiker sie wesentlich erweitert haben."

Die von Wallach ausgesprochene Anschauung deckt sich nicht mit den längst bekannten historischen Tatsachen, welche, wie es scheint, bis auf die Jetztzeit Wallach unbekannt geblieben sind. Die Ursache liegt vielleicht darin, daß die von mir unten angeführten Tatsachen aus ganz unverständlichen Gründen weder in den chemischen Encyklopädien (wie Fremy, Fehling, Ladenburg, Wurtz, Beilstein u. a.), noch in den speziellen, jetzt schon recht zahlreichen Werken über Terpene erschienen sind, wie z. B. in dem ausführlichen und genauen Werke von Semmler, oder in dem nicht so bedeutenden Werke von Aschan, ebenso nicht in den Lehrbüchern der organischen Chemie; sie erschienen sogar nicht einmal als ausführliche Referate in den chemischen Journalen. Die historische Forschung ergibt nun, daß schon im Anfange der Arbeiten von Wallach (Juni 1884) die oben angeführten Behauptungen,

deren Feststellung sich Wallach zuschreibt, schon von zwei Repräsentanten der Kasanschen chemischen Schule aufgeklärt waren: von Flawitzky und Kanonnikow, worauf ich einmal gelegentlich[1]) hingewiesen habe. Dieser Hinweis wurde aber keiner gebührenden Aufmerksamkeit weder von Wallach, dem es am meisten anging, noch von anderen Forschern auf dem Terpengebiete gewürdigt, wahrscheinlich darum, weil die Abhandlung in allgemeiner Form ohne ausführliche Hinweise und Citate gehalten war.

Diese meine unvollständigen Hinweise und Behauptungen halte ich jetzt für nötig, durch Citate aus den Werken Flawitzkys und Kanonnikows zu vervollständigen und zu beweisen, daß die schon in den früheren Abhandlungen von Wallach ausgesprochenen Annahmen, und die, welche er jetzt betont und in seinem Buche sich zuschreibt, schon am 1. August 1883 von Flawitzky und Kanonnikow, d. h. ein Jahr vor dem Erscheinen der ersten Arbeiten von Wallach festgestellt wurden.

Beginnen wir mit der Klassifikation der Terpene. Wallach sagt hier (S. 3), daß in den Untersuchungen früherer Zeit, die ohne Plan geführt wurden, viele Glieder der Terpene beschrieben wurden, deren Zusammenhang nicht aufgeklärt war und für die es keine richtige Gruppierung gab. Nachdem von Wallach darauf hingewiesen war, daß man alle auf wenige Repräsentanten zurückführen könne, seien diese Hindernisse fortgefallen. Diese Behauptung von Wallach ist nur teilweise richtig, und zwar nur so weit, als sie sich auf die Lage dieser Frage in früherer Zeit vor den Untersuchungen von Flawitzky und Kanonnikow beziehen. Wenn man die von ihnen gemachten Verallgemeinerungen über die Terpene und die gegebene Klassifikation der Terpene berücksichtigt, so erweisen sich die Schlüsse von Wallach teils als Wiederholung, teils als Vervollständigung derselben, wie aus Folgendem klar ersichtlich ist. So hat Flawitzky in seinem bemerkenswerten Werke[2]), in welchem die Schlußfolgerungen aller seiner Ar-

[1]) Dies. Journ. [2] **67**, 105 (1903). — Acta et commentationes Imp. universitatis Jurjevensis (olim Dorpatensis) 1903.

[2]) „Über einige Eigenschaften der Terpene und ihr Verhalten zu einander". Kasan 1880. Nachrichten und wissenschaftliche Berichte der Kaiserl. Kasan. Univers. 1879.

beiten über Terpene angeführt sind und über die Referate in den Ber. d. d. Chem. Ges. abgedruckt sind, ein ganzes Kapitel den „gegenseitigen Beziehungen" der Terpene gewidmet. In diesem Kapitel behandelt Flawitzky eingehend die Klassifikation der Terpene nach Berthelot, Gladston und Tilden, welche bekanntlich auf einzelnen Eigenschaften der Terpene basierte.

So prüfte er genau und verglich eingehend alle physikalischen und chemischen Eigenschaften der damals bekannten Terpene und kam zu dem Schluß, daß die Zahl derselben nicht so groß ist und auf zwei oder drei Grundtypen zurückgeführt werden kann. Zu der ersten zählt er Terpene mit einer Doppelbindung, oder wie er sie bezeichnet „zweiatomig", und zwar die drei optischisomeren Pinene, die er mit „Terpen" bezeichnet und die drei optischisomeren Camphene. Denselben Typus[Gruppen] zweiatomiger Terpene und auf denselben Grundlagen wie Flawitzky führte Wallach (S. 179, 245 u. a.) an, mit Beifügung mehrerer neuer, die zur Zeit Flawitzkys noch unbekannt waren.

Zum zweiten Typus von Terpenen rechnet Flawitzky die vieratomigen Terpene, welche er als „Isoterpene" bezeichnete. Als Repräsentanten gibt er die Limonene an, das linke, rechte und optisch inaktive (Cautchen = Dipenten). Außer diesen deutlich charakterisierten Gruppen versucht Flawitzky die anderen damals bekannten Terpene in Typen zu gruppieren; weil sie aber noch nicht genug aufgeklärt waren und noch viele Widersprüche herrschten, auch von zweifelhafter Reinheit waren, wie z. B. Terpinilen-Tilden (Terpinolen), so konnte er sie nicht bestimmt klassifizieren. Jedoch schied er das Sylvestren, weil es unzweifelhafte Eigenheiten besaß, als einer besonderen Gruppe angehörend, aus. Folglich ist der zweite Typus von Flawitzky derselbe wie die zweite Terpengruppe Wallachs (S. 179—180) mit zwei Doppelbindungen. Das Phellandren und Terpinen, welche in der Folge von Wallach in der „dritten Gruppe" angeführt werden, konnte Flawitzky nicht in einem Typus vereinigen, weil das Terpinen damals in reinem Zustande unbekannt, das Phellandren noch gar nicht genau untersucht war.

Wenn man die Gesamtheit der Tatsachen über diese

beiden Terpene berücksichtigt, so kann man sie nur als besondere Untergruppe der zweiten Gruppe der vieratomigen Terpene von Flawitzky betrachten.

In dem angeführten Kapitel beschäftigt sich Flawitzky mit den Beziehungen der verschiedenen Terpene untereinander und vergleicht besonders die Umwandlung des zweiatomigen Pinens (Terpen) in das zweiatomige Camphen durch den Kindtschen Campher und die ihm entsprechende Terpenschwefelsäure, anderseits seine Umwandlung in Isoterpene, d. h. vieratomige Terpene unter verschiedenen Bedingungen sowohl der Temperatur, als auch der Hydratation. Den Übergang des Pinens in das Camphen erklärt Flawitzky als Isomerisation des ersteren, welche in der Bildung „eines beständigeren Isomeren" besteht; die Umwandlung des Pinens durch das Terpineol (Terpenhydrat) in den vierwertigen Typus Limonen schreibt er „einer neuen Isomerisationsform" zu, bei der die begleitende Vergrößerung der Atomigkeit des Terpens und der Übergang aus der Zweiatomigkeit in die Vieratomigkeit während der Isomerisationsreaktion stattfindet.

Die Bildung des Terpenhydrats (Terpineol) aus dem Pinen „geht folglich" seiner Meinung nach nicht durch einfache Addition der Elemente der Schwefelsäure oder des Wassers vor sich und auch nicht von Kohlenstoffatomen, durch welche die Zweiatomigkeit (Ungesättigtheit) des Pinens bedingt wird, sondern durch Entstehung neuer Affinitäten. In diesem Ausspruche sehen wir die erste richtige Vorstellung (1880), wenn auch in nicht ganz klarer Form, von der Existenz einer besonderen (diagonalen, intracyklischen) Bindung in dem Pinen außer der Ungesättigtheit in nicht bestimmter Form, auf Grund welcher auch die Vergrößerung der Atomigkeit, und zweitens die richtige Aufklärung des Mechanismus einer solchen Umwandlung durch das Terpineol gegeben wird, welche „für die Auffassung der Konstitution einiger Terpenverbindungen von großer Wichtigkeit ist." Die zahlreichen Verallgemeinerungen, welche von dem Verfasser der angeführten Arbeit gemacht wurden, werde ich nicht anführen, denn schon aus dem Angeführten ist ersichtlich, daß die „frühzeitig aufgestellten Prognosen (1887)" von Wallach von Flawitzky schon im Jahre 1880 gemacht waren. Man kann dabei nicht umhin

zu bemerken, daß sich in dieser Abhandlung von Flawitzky keine schematische Formeln für die Konstitution der Terpene finden, wie sie bei Wallach vorhanden sind, dafür findet sich aber bei Flawitzky folgender Ausspruch (VII): „Die Entstehung der Toluyl- und Terephtalsäure bei der Oxydation der Terpene kann von der vorhergegangenen Umwandlung der letzteren zu Cymol abhängen"; dieses zeigt uns, daß Flawitzky schon damals sich von den im Jahre 1878 ausgesprochenen Anschauung über den Bau der Terpene als offene Kette von Kohlenstoffatomen lossagte und sie schon für Verbindungen mit geschlossener Gruppierung als Derivate des hydrogenisierten Cymols betrachtete.

Die historische Darlegung der Anschauungen von Flawitzky über den Bau der Terpene, welche von Semmler[1]) und Wallach[2]) angeführt werden, beziehen sich auf die Zeit 1878; sie waren aber vom Verfasser selbst verlassen und durch die oben angeführte Auffassung ersetzt. Als Beweis dafür, daß die Kasanschen Chemiker — unter ihnen als erster Flawitzky — die Terpene als cyklische Verbindungen, welche genetisch mit dem Cymol verbunden sind, betrachteten, kann dienen, daß diese Anschauung bald nach dem Erscheinen des Werkes von Flawitzky von einem anderen Repräsentanten der Kasanschen Schule, dem Mitarbeiter Flawitzkys und Schüler Saytzews Kanonnikow durch eine Strukturformel für die Terpene Ausdruck fand.

Kanonnikows bekannte und bemerkenswerte Arbeit: „Über das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen" erschien als Original in den wissenschaftlichen Berichten der Kaiserl. Kasan. Univ. 1883, Mai-August — und darauf als verkürztes Referat.[3]) Durch einen sonderbaren Zufall finden wir in dem Referate dieser Arbeit gerade nicht das, was eine große Bedeutung für die Geschichte der Terpene hat. Da aber die meisten Forscher mit dieser wichtigen Untersuchung ausschließlich nur durch unvollständige Referate bekannt sind, soll sie

[1]) Die ätherischen Öle, Bd. II, S. 260.

[2]) Terpene und Campher, S. 245.

[3]) In gekürzter Form Journ. d. russ. physik. chem. Ges. 15, 434 (1883); Ber. 16, 3047, R. (1883); Chem. Centralbl. 1883. Als besondere Monographie, „Über die lichtbrechenden Eigenschaften organischer Verbindungen". Kasan 1884.

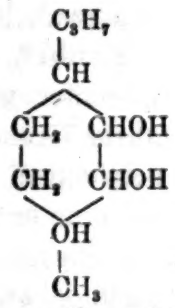
hier näher dargelegt werden; auf ihrer Nichtkenntnis beruht wahrscheinlich der Fehler von Wallach.

Die Arbeit von Kanonnikow war am 1. August 1883 beendet und erschien anfangs in obenangeführter periodischen Zeitschrift, darauf nach einem Jahre als besondere Ausgabe; den Ausländern ist sie sowohl als Original als auch als sehr kurzes Refarat bekannt. Brühl z. B. zitiert in einer späteren Abhandlung über Terpene[1]) die Sonderausgabe (1884) dieses Werkes. In seinen ersten Abhandlungen über Terpene citiert Brühl nicht diese Arbeit, wahrscheinlich aus demselben Grunde, wie andere Forscher. Diese chronologischen Tatsachen hielt ich für nötig festzustellen, um die eingeschlichenen Ungenauigkeiten nicht nur in dem Werke von Wallach (S. 182), sondern auch bei anderen Forschern aufzuklären. In dem dritten Kapitel der Untersuchungen von Kannonikow, welches mit „Gruppe der Terpene und Campher" bezeichnet ist, werden experimentelle Tatsachen, die zum Teile sich auf das Jahr 1880 beziehen, zum Teil auch die späteren über das Lichtbrechungsvermögen von Campher, Äthylcampher, Monobromcampher, Borneol, Kindt'schem Campher, Hexahydroparacymol (Tetrahydroterpen), Menthol, Menthon, Pinen, Terpineol, Limonen, Cineol („Cajeputenhydrat") und andere mitgeteilt, weiter werden auf Grund dieser Untersuchungen die Grundthesen über die Terpene festgestellt und Schlüsse über „die Konstitution dieser Verbindungen gezogen." Zu den Grundfolgerungen gehört, daß die Terpene und der Campher eine geschlossene Gruppierung der Kohlenstoffatome, entweder eine oder mehrere besitzen. Zu den einen geschlossenen Ring enthaltenden Terpenen rechnet er das Hexahydrocymol, welches er mit Tetrahydroterpen (Orlow) bezeichnet und gibt ihm als erster dieselbe Konstitution, welche nach ihm in der Folge allgemein angenommen wurde. Als Derivate dieses Kohlenwasserstoffs hielt Kanonnikow das Menthol und Menthon, er gibt ihnen dieselbe Konstitution, welche für sie Atkinson und Joschida (1882) annahmen[2]); unrichtiger Weise waren sie von Mehrländer (1887) u. a. umgeändert worden. Endlich hielt Kanonnikow als Derivat desselben para-Menthan das Terpin

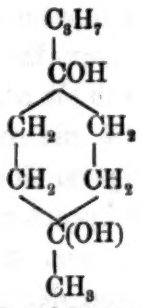
[1]) Ber. 25, 159 (1892).

[2]) Chem. Centralbl. 13, 184 (1882).

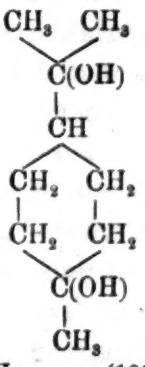
und gibt ihm die Konstitution des sekundär-sekundären Glykols, die später von Brühl (1888) verändert und endgültig von Wagner (1894) festgestellt wurde:



Kanonnikow (1883)

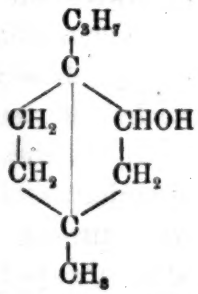


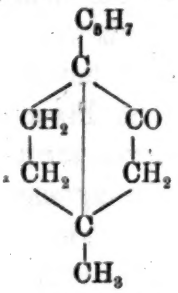
Brühl (1888)

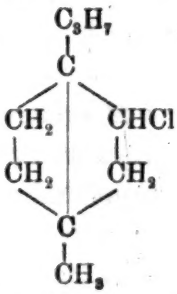


Wagner (1894)

Zur zweiten Gruppe der Terpene und des Camphers rechnet Kanonnikow die Verbindungen, welche zwei geschlossene Ringe von Kohlenstoffatomen enthalten, wie Borneol, Campher und Pinenchlorhydrat und gibt ihnen die Konstitution, wenn auch nicht mit der richtigen Lage der diagonalen Bindung der Sauerstoff- und Haloidatome, so doch den Bau, welcher die Idee der Lage der Diagonalbindung ausdrückt:





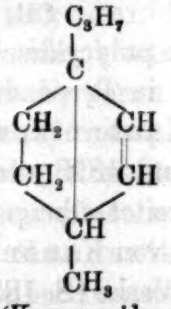


Auf diese Weise war die Existenz polycyklischer Terpene und die Lagerung der Diagonalbindung in Terpenderivaten und in der Campherreihe besonders von Kanonnikow (1883) gegeben, von Bredt (1889) verändert und 1893 von demselben endgültig festgestellt. Wallach bestreitet übrigens nicht die jetzt allgemein angenommene Priorität von Kanonnikow, nur bemüht er sich in seinem angeführten Werke (S. 182), die große Bedeutung dieser Ansichten von Kanonnikow zu beschränken; er sagt: „Das trifft aber insofern doch nicht zu, als man dabei eine leichte Auflösbarkeit solcher Bindungen nicht im Auge hatte, was beim Campher ja auch gar nicht der Fall ist", um auf diese Art sich die Aufklärung nicht nur der Lage der

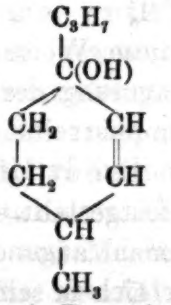
Diagonalbindung, sondern auch der leichten Lösbarkeit derselben in den Terpen[1]) zuzuschreiben.

Wie wir sehen, deckt dieses sich nicht mit dem historischen Verlaufe, welchen wir oben anführten und noch weniger mit dem, was wir weiter ausführen werden. Wallach berücksichtigt auch nicht genügend die Hinweise von Brühl[2]), durch welche die Anschauungen von Wallach angefochten werden.

Nachdem Kanonnikow die obenangeführten Annahmen für die Derivate mit gesättigtem Charakter, welche dem Hexahydrocymol und Campher entsprechen, feststellte, ging er zu den eigentlichen Terpenderivaten mit ungesättigten Eigenschaften über. Hier, der Klassifikation der Terpene nach Flawitzky folgend, untersuchte er die Verbindung mit einer Doppelbindung: Pinen und das genetisch mit ihm verbundene, aus ihm dargestellte und eine so „wichtige" Rolle für die Erkenntnis spielende der Menthenreihe angehörende Terpineol (Terpenhydrat). Aus der zweiten Reihe der Terpene, welche zwei Doppelbindungen enthalten, untersuchte Kanonnikow das „Isoterpen" von Flawitzky. Auf Grund der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Pinens fand Kanonnikow wie Flawitzky neben einer Doppelbindung noch eine Diagonalbindung (intracyklische von Wallach) in dem Sechsringe. Die Gegenwart der Diagonalbindung im Pinen erklärt die Umwandlung bei der Hydratation in Terpenhydrat (Terpineol), welches noch eine Doppelbindung ohne Diagonalbindung enthält. Diesen Verbindungen gibt Kanonnikow folgende Konstition:



Pinen (Kanonnikow 1883)

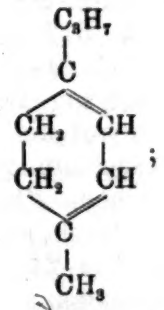


Terpineol (Terpenhydrat).

Durch dieses Schema nahm Kanonnikow zuerst (1883) im Pinen außer einer Doppelbindung noch eine Diagonalbindung

[1]) Ann. Chem. 239, 46—54 (1887).
[2]) Ber. 25, 159 (1892).

an, die leichter lösbar und reaktionsfähiger als die Doppelbindung [1]) sei; er gab dem Hydratationsprodukte des Pinens, Terpineol, den Bau eines tertiären Alkohols. Mit einem Worte, durch diese Schemata sind zum erstenmal die oben angegebenen Anschauungen von Flawitzky wiedergegeben; dabei erschienen sie vor den ersten Arbeiten von Wallach und vier Jahre früher vor dessen Verallgemeinerungen. Falls die Sache sich so verhält, so sind alle von Wallach angeführten Zitate für seine Priorität in dieser Frage als widersprechend anzusehen und verlieren selbstverständlich ihre Bedeutung. Endlich betrachtet Kanonnikow die vieratomigen Terpene als monocyklische Verbindungen, die zwei Doppelbindungen enthalten und gibt ihnen folgendes allgemeine Schema:



dabei weist er darauf hin, „daß hier eine große Zahl isomerer Fälle möglich ist." Berücksichtigen wir außerdem die von Kanonnikow ausgesprochene Grundbehauptung über das Vorhandensein eines oder mehrerer geschlossener Ringe in den Terpenen und im Campher, betrachten wir anderseits folgende Worte von ihm: „Ich glaube aber, daß die Umwandlung dieser Formel nur möglich ist im Sinne einer anderen Lagerung der substituierenden Gruppen im geschlossenen Kern" und vergleichen sie mit dem Zitat aus Wallachs Werk: „Weiterere Prognosen stellte ich 1891 auf: Im Hinblick darauf, daß die neuerschlossenen Methoden auch die Herstellung von Terpenen gestatten dürften, welche sich durch die verschiedene Stellung der Substituenten im Molekül unterscheiden, ist es vielleicht zweckmäßig, jetzt schon die bestehende Nomenklatur etwas zu erweitern. Man wird Ortho-, Meta- und Para-Terpene zu unterscheiden haben" (S. 182): so wird man kaum

[1]) Wie man jetzt ohne genügenden Grund annimmt.

in Abrede stellen, daß diese Verallgemeinerungen von Wallach den Schlüssen von Kanonnikow sehr nahe verwandt sind.

Endlich noch die letzte Berichtigung wegen der Behauptung von Wallach: „Auch das Vorkommen einer Seitenkette und kernverknüpfenden Äthylenbindung (was man nach Baeyer jetzt semicyklische Bindung nennt) habe ich 1891 schon in Betracht gezogen." (Ber. 24, 1567, 1891.) Vor Wallach hat zuerst Markonnikow, wie von mir schon einmal bemerkt wurde, im Jahre 1889 auf die Möglichkeit der Existenz von „Pseudonaphtenen" und Terpenen hingewiesen, darunter Kohlenwasserstoffe mit der Doppelbindung in der Seitenkette verstehend.[1])

Damit kann ich die historische Untersuchung, die sich auf den allgemeinen Teil des Werkes von Wallach bezieht, beendigen, dabei auf die Worte von Brühl hinweisend: „J. J. Kanonnikow, Über das Lichtbrechungsvermögen organischer Körper, Monographie in russischer Sprache. Kasan 1884. S. 192; Journ. pr. Chem. 32, 517 (1885).[2]) In denselben Abhandlungen S. 182 bzw. S. 511 finden sich auch schon für den Campher und das Borneol die sog. Diagonalformeln, so daß die Priorität für diese zugleich auf die Terpene und auf ihre Abkömmlinge ausgedehnte Anschauungsweise Kanonnikow gebührt. J. Bredt, Ann. Chem. Pharm. 226, 231 (1889) hat eine solche Annahme nur bezüglich des Camphers gemacht. Hiernach ist meine Angabe, Ber. 24, 3399 (1891) betreffs des Anteils Bredts an diesem Gegenstande zu ergänzen"; ich empfehle den nicht die russische Sprache Beherrschenden die, von mir angeführten historischen Angaben in der gekürzten Abhandlung von Kanonnikow nachzuprüfen, sie ist leider von den Terpenforschern vergessen worden.[3])

Im allgemeinen Teil des Werkes von Wallach kann man noch manche historischen Ungenauigkeiten nachweisen, so in der Frage der Isomerisation, über die Addition von Brom, besonders die Addition der Haloidwasserstoffsäuren, sowohl in Gegenwart von Wasser, als auch in Abwesenheit desselben usw Was die Anwendung z. B. der Essigsäurehaloidwasserstoffe anbelangt, so kommt sie Berthelot-Flawitzky zu, die Addition zu den vieratomigen Terpenen (β-Isoterebenten) von nicht sogleich zwei Molekülen Haloidwasserstoffsäuren, sondern zuerst von einer, war zuerst von Riban, auch von Berthelot nachgewiesen. Die Anwendung zum Abspalten der Haloidwasserstoffsäuren von Anilin (Laut-Oppenheim) und essigsaurem Natron (Berthelot-Riban) war schon in den sech-

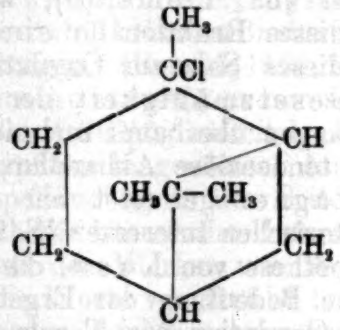
[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesell. 21, II, 130 (1889) u. 24, 159 (1892).
[2]) Ber. 25, 159 (1892). Diese Monographie ist die wörtliche Übersetzung der Abhandlung aus dem russ. physikal.-chem. Journal 1883.
[3]) Dies. Journ. [2] 31, 321 (1885); 32, 497 (1885).

ziger Jahren bekannt. Die Anwendung von Kaliumpermanganat zur Oxydierung der Terpenverbindungen und Ausarbeitung der Bedingungen dieser Reaktion beginnt eigentlich nicht mit den Untersuchungen von Wallach oder Wagner, sondern mit den Untersuchungen von Tiemann[1]), welcher zuerst eine richtige Erklärung dieses Reaktion für einen Fall gab. Dann wurde gleichzeitig dieses Salz zur Oxydation angewandt, um die allgemeine Gesetzmäßigkeit der Oxydation der ungesättigten Verbindungen überhaupt und nicht nur der Terpene nachzuweisen. Die tendenziöse Abhandlung von Markownikow, die gegen Wagner gerichtet war und von Wallach citiert wird „im historischen Interesse" (S. 95), ebenso auch die Erwähnung der Hypothese von Lwow, die dabei nicht richtig ist, können nicht die Bedeutung der Ergebnisse der Arbeiten von Wagner über Oxydation von Terpenen erschüttern.

Im speziellen Teile des Werkes von Wallach befinden sich noch manche historische und andere Mängel. Die Berichtigungen, welche oben gemacht sind, beziehen sich natürlich auch auf den speziellen Teil. Außerdem gibt es noch einzelne Fragen, die nicht in den ersten Teil hineingekommen sind, sie beziehen sich sowohl auf die monocyklischen als polycyklischen Terpene; eingehend sollen sie in den „wissenschaftlichen Abhandlungen der Jurjew-Dorpater Universität" besprochen werden. Hier werde ich nur mit einigen Worten die Frage über die Pinene und ihre Derivate berühren. So ist die Annahme von zwei chemisch isomeren Pinenen ganz bestimmt von Berthelot 1854 ausgesprochen, eine tatsächliche Bestätigung derselben 1896 von Baeyer-Villiger gegeben und darauf von Semmler eingehend studiert worden. Was die partielle Synthese dieses Kohlenwasserstoffs aus seinen Zerlegungsprodukten (Wallach 1908) anbelangt, so ist sie der Idee nach nicht neu, und bestätigt die vorausgesagten Eigenschaften des Pinens. Hier ist es am Platz, auf eine typische chemische Eigenschaft des Pseudopinens hinzuweisen, welches ähnlich dem Orthopinen sich in Derivate der Campherreihe wie Bornylchlorid, Camphen und Campher umwandeln kann. Die Umwandlung desselben in Chlorwasserstoffpinen (Bornylchlorid), dann sein Übergang durch die α-Terpineolderivate in die Dipentenreihe hat eine außerordentliche Bedeutung. Die früheren Anschauungen von Reychler, Kondakow, Jacobson über den Bildungsmechanismus des Bornylchlorids, sowohl aus dem Ortho-, als auch dem Pseudopinen erwiesen sich als durchaus richtig, wie die neusten Ergebnisse von Wallach einerseits durch die Untersuchungen des Chlorwasserstoffpseudopinens und

[1]) Ber. 11, 665 (1878).

des Chloranhydrids des Homonopinols, anderseits des Pinocampheols zeigten. Durch diese Untersuchungen wird unzweifelhaft bestätigt, daß das Chlorwasserstoffpinen mit dem tertiären Chloratom



durch einfachen Platzwechsel der Diagonalbindung mit dem Chloratom in das Bornylchlorid umgelagert wird oder durch Wandern des Chlors in das α-Terpineolchloranhydrid, weiter durch Austausch der Methylradikale in Fenchylderivate mit dem tertiären Chloratom übergeht, oder in ein Chlorid, welches seinerseits fähig ist, durch Umgruppierung in andere entweder tertiäre oder sekundäre Derivate der Fenchylreihe überzugehen, welche entweder die alte Konstitution nach Wallach oder die neue nach Semmler besitzen. Die Erklärung, welche diesen Umwandlungen von Wallach gegeben wird (S. 60, 251, 254), die in der intermediären Bildungsphase die Entstehung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zuläßt, ist mehr hypothetisch, da sie auf die nicht bewiesene Annahmen aufgebaut ist, daß die Diagonalbindung reaktionsfähiger nicht nur als die Doppelbindung des Pinens, sondern auch als die der anderen polycyklischen Terpene ist. Wenn das tertiäre Chlorid, das Chlorwasserstoffpinen wirklich unbeständig ist und entweder Bornylchlorid oder α-Terpineolchloranhydrid gibt, so fällt die Frage über die leichtere Reaktionsfähigkeit der Diagonalbindung als die der Doppelbindung fort, da die Umwandlung der Endphase anderer Art ist; sie verläuft nur auf Grund der Doppelbindung, wie ich es in meinem Schema[1]) angegeben habe. Ich glaube, daß man auf weitere Bestätigung dieser Erklärung nicht wird lange warten müssen; wir werden sie bald in den nächsten Arbeiten von Wallach finden.

Dorpat, Juni 1909.

[1]) Chemik. Zeitg. 25, 181 (1901); 29, 1226 (1905).

Das Sieden als Überwindung der Schwere und die Siedepunktsbestimmung unter gewöhnlichem Druck;

von

F. Krafft.

In Gemeinschaft mit Herrn Dr. D. Lohmann habe ich mir die praktisch nicht unwichtige Aufgabe gestellt, unabhängig vom Luftdruck einen Faktor direkt zu untersuchen, der in beträchtlichem Maße auf die Siedetemperatur aller flüchtigen Verbindungen einwirkt, nämlich die Schwerkraft. Der meßbare Einfluß derselben ist nun in der Tat, wie aus nachfolgenden Beobachtungen hervorgeht, schon auf der Erdoberfläche in verschiedenen Breitegraden so merkbar, daß er selbst für flüchtigere Substanzen Siedepunktsdifferenzen von Zehntelgraden verursachen kann. Es liegt auf der Hand, daß es bei Benutzung der heutigen Präzisionsthermometer von Interesse ist, zu wissen, wie Wasser und Alkohol in verschiedenen Ländern selbst bei identischen Barometerständen merklich anders sieden. Es handelte sich zunächst, bei der nur mäßigen Brauchbarkeit des Wassers für solche Zwecke, um die Ermittelung eines nicht zu flüchtigen Präparats von größerem Molekulargewicht, das von möglichster Luftbeständigkeit auch bei seinem Siedepunkte sein mußte. Nach einigen Bemühungen fanden wir eine solche Substanz im kristallisierten Paraxylol, von der Formel: $1,4\text{-}C_6H_4(CH_3)_2$, vom Schmelzp. 15° und Siedep. ca. 138,5°. Auch das Äthylenbromid, $C_2H_4Br_2$, vom Schmelzp. 9° und Siedepunkt ca. 131°, erwies sich als recht beständig, wenn es bei Lichtausschluß und beschränktem Luftzutritt siedet.

Die zu ebullioskopischen Zwecken jetzt allgemein benutzten gläsernen Apparate mit Dampfmantel und die Präzisionsthermometer, mit denen man Schwankungen um Tausendstelgrade noch sicher ablesen kann, zeigten sich auch für diese Beobachtungen als ausreichend. Da die gewöhnlichen Brenner zum Heizen der Siedeapparate für Gas eingerichtet sind, aber solches an vielen Orten nicht zur Verfügung steht, wurde ein Spiritusbrenner konstruiert, welcher die üblichen Gasbrenner sehr vollkommen ersetzte. Auf einen durch ein Alkoholreservoir gespeisten Brenner, in dessen 2 cm breitem Schornstein mit unterem Luftzutritt der Alkohol unten mittels kleinen Seitenbrenners vergast wird, schraubten wir einen trommelförmigen Aufsatz von $4^1/_2$ cm Durchmesser und 1 cm Dicke, der in seiner Mitte eine regulierbare Brenneröffnung von 3—4 mm Durchmesser und ringsherum einen Kranz von 14 Öffnungen von etwa $2^1/_2$ mm Durchmesser hatte — also gleichzeitig als regulierbare

Zentralflamme und Kranzbrenner dienen konnte. Wer sich des öfteren mit Bestimmung von Siedepunktserhöhungen beschäftigt, kennt genau die kleinen Störungen und Unregelmäßigkeiten beim Einstellen des Siedepunkts für das reine Lösungsmittel. Als vorzügliche Siedeerleichterer von großer Regelmäßigkeit in ihrer Wirkung erprobten wir die Platintetraeder von W. C. Heraeus. Wenn sich beispielsweise 20 g Paraxylol oder 30 g Äthylenbromid im Siederohr befanden, so sank nach Eingabe von 20 g Platintetraedern der Siedepunkt — für jedes weitere Gramm frisch zugefügter Platintetraeder — nur noch um etwa 0,001°; wir hielten es nach einer Reihe von Probeversuchen daher für vollkommen genügend, 28—30 g Platintetraeder, namentlich stets wieder genau dasselbe Quantum, als Siedeerleichterer zu verwenden. Die völlige Konstanz des Siedens von Paraxylol oder Äthylenbromid wurde etwa $^3/_4$ Stunden nach dem ersten Anzünden des Spiritusbrenners erreicht, indem eine langsame regelmäßige Tropfenfolge vom Kühler in das Ansatzrohr des inneren Zylinders zurückfloß. Wenn man weiter darauf achtet, daß der Apparat immer wieder in vollkommen gleicher Weise durch Zusammensetzen seiner einzelnen Teile aufgestellt, gedichtet und mehrfach mit Asbestpapier zum Schutz gegen äußere Kühlung umwickelt ist, erhält man am nämlichen Orte unter gleichen äußeren Bedingungen auch stets wieder sehr genau dieselbe Siedetemperatur.

Nicht immer gestattet indessen der wechselnde Luftdruck für zusammengehörige Bestimmungen einen unmittelbaren Vergleich der Resultate, und es wurde daher durch einige Versuchsreihen ermittelt, daß zwischen 750 mm und 760 mm Luftdruck einer Druckänderung von 1 mm für das Paraxylol eine Siedepunktsänderung von 0,052° entspricht; für Äthylenbromid ergab sich ebenso zwischen 739 mm und 753 mm eine Siedepunktsdifferenz von durchschnittlich 0,049° für einen Druckwechsel von 1 mm.

Die ersten Versuche wurden in Heidelberg, im Laboratorium (ca. 125 m Meereshöhe) und auf dem benachbarten Königsstuhl (ca. 564 m Meereshöhe) ausgeführt. Der Siedeapparat wurde jedesmal frisch gefüllt, um Fehler durch Verderben der Substanzen, deren Siedepunkt dann steigt, auszuschließen; im Einzelfalle dienten, wie auch später, je 11 g Paraxylol oder je 30 g Äthylenbromid, auf deren vorherige Reinigung alle Sorgfalt verwendet worden war. Sämtliche Versuche ergaben, daß die genannten Substanzen, unter gleichem Druck, der im Laboratorium leicht durch Regulierungsvorrichtungen zu erzielen war, auf dem Berge merklich (um ca. 0,02° für Paraxylol) tiefer siedeten, als im Tal, so daß sie die Frage nach dem Einfluß der Schwere auf den Siedepunkt ausnahmslos in positivem Sinne beantworteten. — Da die Schwerkraft be-

kanntlich nicht nur abnimmt bei der Erhebung von der Erdoberfläche nach oben, sondern auch, wegen der Abplattung des Erdballes, auf der Erde im Meeresniveau von den Polen zum Äquator hin, so liegt der Gedanke nahe, anstatt in verschiedenen Höhen, solche vergleichende Siedepunktsbestimmungen in verschiedenen Breiten zu machen, weil dann ja die Aneroïde, die für solche Versuche nicht leicht durch ein anderes Instrument zu ersetzen sind, bei vorsichtigem Transport, der größere Bodenerhebungen vermeidet, keine Veranlassung haben, sich merklich zu ändern.

Ein ungefähres Bild von der Bedeutung lokaler Veränderung erhält man durch die Bemerkung, daß die Differenz zwischen den Längen der beiden Erdachsen 43 km beträgt, für die halben Achsen also 21,5 km, von denen der neunzigste Teil = 239 m ist; eine Nordreise von wenigen Graden erhöht somit die Schwere merklich.

Zu den Versuchen in größerer Entfernung von Heidelberg wurde ein kompensiertes Holosteric-Barometer von O. Bohne in Berlin benutzt, dessen Meßbereich sich zwar bis 6000 m Höhe erstreckte, das aber trotzdem während der Versuchsdauer, um es nicht zu ermüden, niemals einer größeren Höhe als ca. 150 m über Meeresniveau ausgesetzt wurde. So hatte das starke und mit Sicherheit arbeitende Instrument nur Schwankungen von kaum mehr als 30 mm zu registrieren und änderte sich in Folge dessen, wie der Vergleich mit einem Quecksilbernormalbarometer ergab, so gut wie gar nicht. Die Siedepunksbestimmungen wurden ferner nach Möglichkeit zuerst unter nördlicher, dann unter mehr südlicher Breite (wo sie tiefer liegen müssen) gemacht, nachdem besondere Versuche gezeigt hatten, daß der Siedepunkt des Paraxylols bei einer sehr starken Inanspruchnahme, wie sie übrigens die Versuche nicht erfordern, um 0,005° gestiegen war. Derart wird ein prinzipieller Fehler bei Verwendung der gleichen Substanz vermieden. Bei größeren Seereisen dürfte sich ferner zur Vermeidung des Schüttelns der Transport der Präparate in gefrorenem Zustande empfehlen. — Eine Versuchsreihe mit Paraxylol möge kurz mitgeteilt werden: dieselbe wurde in Zeit von wenigen Tagen in Brinkum bei Bremen (53° n. Br.) — Gothenburg (58° n. Br.) — Heidelberg (49,5° n. Br.) ausgeführt und erstreckte sich daher über $8^1/_2$ Breitegrade. — Hierbei siedete Paraxylol in Bremen unter 753,8 mm bei 4,175° (Angaben des abgekürzten Präzisionsthermometers); daraus berechnet sich (mittels der Siededifferenz 0,052° für je 1 mm) für das Sieden in Bremen unter 757 mm die Temperatur 4,341°. — In Gothenburg kochte dasselbe Paraxylol unter 755,6 mm bei 4,293° und unter 756,0 bei 4,310°; im Mittel dieser beiden nahe übereinstimmenden Versuche berechnet sich für Gothen-

burg der Siedepunkt des Paraxylols am abgekürzten Thermometer, unter 757 mm Luftdruck, zu 4,364°. — In Heidelberg endlich lasen wir den Siedepunkt wieder desselben Paraxylols unter 759,65 mm bei 4,463° ab, woraus sich für 757 mm die korrespondierende Temperatur von 4,325° berechnet; eine andere Bestimmung in Heidelberg ergab für den Druck von 753,8 mm die Siedetemperatur 4,160°, woraus sich für 757 mm 4,326° berechnet; im Mittel dieser beiden gut stimmenden Versuche hätte man für den Druck von 757 mm in Heidelberg den Siedepunkt 4,3255°. — Das Ergebnis für die drei Beobachtungsorte ist also für Paraxylol unter 757 mm: Gothenburg 4,364° — Bremen 4,341° — Heidelberg 4,3255°. Man hat hiernach, unter einem gewissen Vorbehalt bei der schwierigen Aufgabe, beim Paraxylol unter 757 mm für Gothenburg — Heidelberg eine Siededifferenz von 0,0385°, und für Gothenburg — Bremen eine solche von 0,0230°, für Brinkum (Bremen) — Heidelberg endlich 0,0155°.

Auf einer anderen Reise fanden wir die Siedepunktsdifferenz des Paraxylols für Bremen und Heidelberg, unter gleichem Luftdruck, zu 0,012°—0,013° in guter Übereinstimmung mit dem erstgenannten Resultat.

Weitere Versuche ergaben, daß das Äthylenbromid unter vollkommen gleichen Drucken bei Bremen einmal 0,017°, das zweite Mal 0,014°, und bei der dritten Ablesung 0,016° höher siedete, als in Heidelberg. Übrigens kocht das spezifisch schwere Äthylenbromid minder leicht und sicher als Paraxylol.

Wenn nun auch diese schwierigen Versuche keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen können, so ergeben sie doch mit Sicherheit, daß sich der Einfluß der Schwere auf die Siedetemperatur direkt messen läßt, und auf der Erde eine unter Umständen mehrere Zehntelgrade ausmachende Differenz in den Beobachtungen veranlassen kann. Auf der Sonne aber wird zweifellos der Einfluß der Schwere auf die Verdampfungs- und Siedetemperatur der Substanzen ein außerordentlich großer und diese Temperaturen daher sehr hoch sein.

Die Versuche zeigen übrigens auch, daß völlig genaue Siedepunktsbestimmungen zurzeit noch schwer ausführbar sind: bei höheren Drucken sind kleine, bei verschwindenden Drucken dagegen relativ große Unsicherheiten unvermeidlich, solange das Experiment nicht durch eine rationelle Molekularmechanik kontrolliert werden kann. Für die Begründung einer solchen ist aber die Einführung der Erde als Zentralkörper unerläßlich.

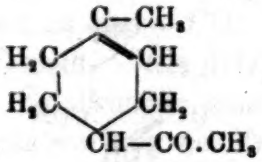
Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

Über das $\Delta^{1,5}$-Dihydrophenol oder Cyklohexen-2-on-1;

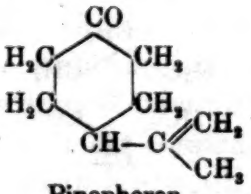
von

A. Kötz und **Th. Grethe.**

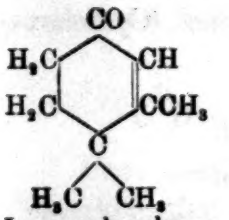
Über das Verhalten und die Bildungsweisen von Monoketonen der Cyklohexenreihe, zu denen u. a.



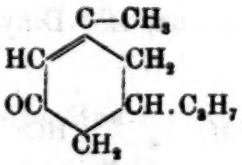
Isoacetophoron,



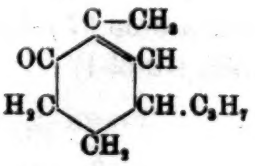
Pinophoron,



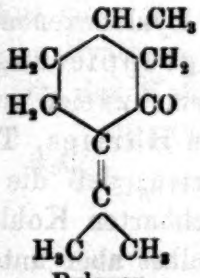
Isocampherphoron,



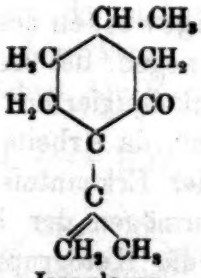
Metacampher,



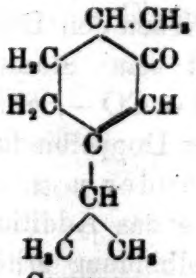
Isocampher,



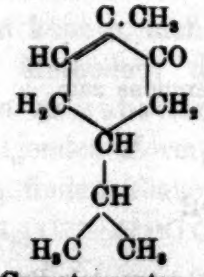
Pulegon,



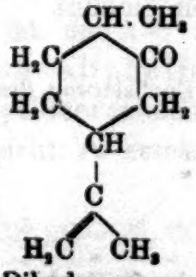
Isopulegon,



Carvenon,



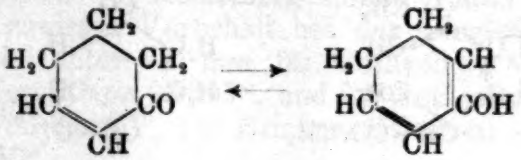
Carvotanaceton,



Dihydrocarvon

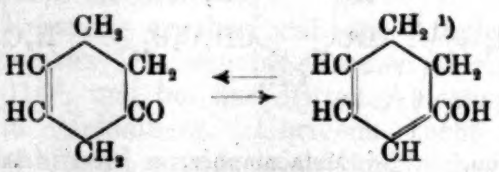
gehören, liegen eingehende Untersuchungen vor. Bei den genannten Verbindungen ist für die Charakterisierung neben der Stellung der Ketogruppe innerhalb oder außerhalb des Ringes die Stellung der Kohlenstoffdoppelbindung zum Carbonyl von besonderer Bedeutung.

Im folgenden seien die Ergebnisse der Untersuchung über die Bildung und das Verhalten eines der beiden von der Theorie vorauszusehenden einfachsten Monoketone der Cyklohexenreihe, des Cyklohexen-2-ons-1 (α-β-Cyklohexenons, $\Delta^{1,5}$-Diphydrophenols, Cyklohexadiën-1-5-ols-1)



besprochen.

Diese Verbindung wurde ebenso wie das ihr isomere Cyklohexen-3-on (β-γ-Cyklohexenon, $\Delta^{1,3}$-Dihydrophenol, Cyklohexadiën-1-3-ol-1)

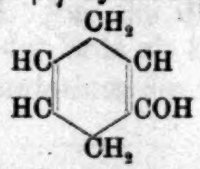


bisher von anderer Seite nicht gewonnen.

Neben den Bildungsweisen des α-β-Cyklohexenons interessiert sein Studium wegen der Atomgruppierung $-CH=CH-CO-$, eines „konjugierten Systems zweier ungleichartiger Doppelbindungen", da Arbeiten von Harries, Thiele, Vorländer u. a. zu der Erkenntnis führten, daß die Ketogruppe das Additionsvermögen der benachbarten Kohlenstoffdoppelbindung erhöht, die Ketogruppe selbst aber unter dem Einfluß der beiden ungesättigten Kohlenstoffatome an Reaktionsfähigkeit einbüßt.

---

[1]) Eine Enolisierung des β-γ-Cyklohexenons zum



$\Delta^{1,4}$-Dihydrophenol (Cyklohexadien-1-4-ol-1) ist auch in Betracht zu ziehen.

Ferner galt es, das Verhalten der Wasserstoffatome in den α-Methylengruppen, die sich neben der Carbonylgruppe und der Kohlenstoffdoppelbindung befinden, und in der dem Carbonyl benachbarten Methingruppe zu erforschen.

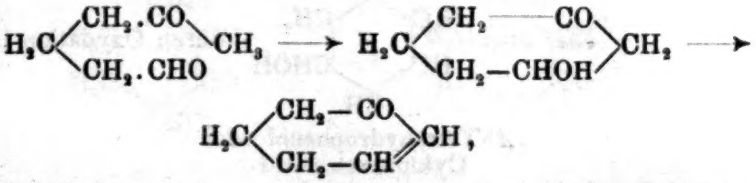
Die Untersuchungen beanspruchen insoforn noch ein weiteres Interesse, als die bei dem einfachen α-β-Cyklohexenon gewonnenen Ergebnisse den Einfluß erkennen lassen, den in den oben erwähnten und anderen Abkömmlingen derselben die mannigfachsten Substituenten in den verschiedenen Stellungen zu den $-CO$, $-CH=CH-$, $-CH_2$-Gruppen auf das Verhalten der letzteren ausüben; daß die hier gesammelten Erfahrungen eines gewissen Wertes nicht entbehren bei der Beantwortung der Frage nach der Gewinnung und den Eigenschaften von α-β-ungesättigten Ketonen der Cyklobutan-, -pentan, -heptangruppe usw., mag hier nur kurz angedeutet werden.

I. Die Bildung des Cyklohexen-2-ons-1.

Über die Bildungsweisen des Cyklohexen-2-ons-1 ist zu bemerken, daß alle aufgefundenen Wege sich von Derivaten des Cyklohexanons herleiten.

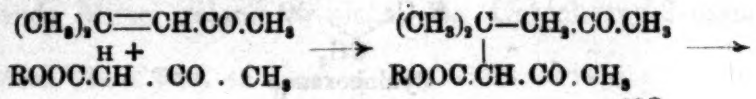
Aus einer Verbindung der aliphatischen Chemie läßt sich eine Synthese nicht bewirken,

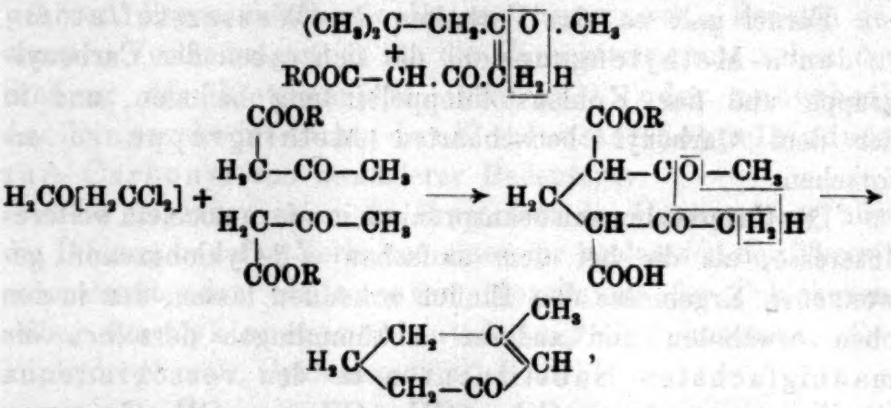
1. da der Ketonaldehyd der Konstitution



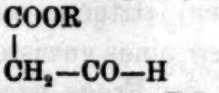
der durch Kondensation unter Wasseraustritt zum Cyklohexen-2-on führen könnte, nicht zugängig ist, und

2. die Methoden, die von den aliphatischen Verbindungen zu substituierten Cyklohexenonen führen, wie aus den folgenden Formelbildern leicht zu ersehen ist, nicht Anwendung finden können:



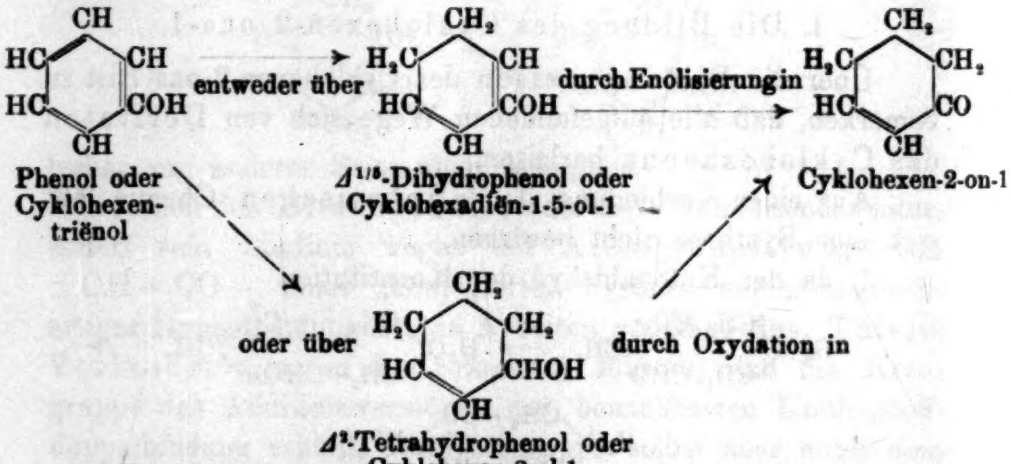


weil infolge der nicht existenzfähigen β-Ketonverbindung



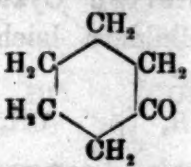
nur 1,5-Dicarbonylverbindungen mit Diketon- anstatt Aldehydketoncharakter zu erhalten sind.

Es liegt der Gedanke nahe, aus dem Benzolderivat Phenol durch Reduktion zum Cyklohexen-2-on-1 zu gelangen, indem



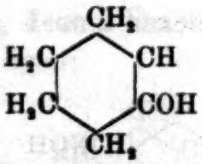
verwandelt wird.

Es ist bisher jedoch nicht gelungen, diese Reduktionsprodukte zu erhalten; die Addition von Wasserstoff an das Phenol bewirkt vielmehr die Bildung von



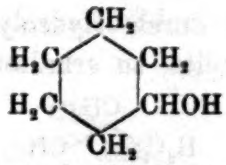
bzw. seines Tautomeren

Cyklohexanon



Δ^1-Tetrahydrophenol oder Cyklohexen-1-ol-1

und von



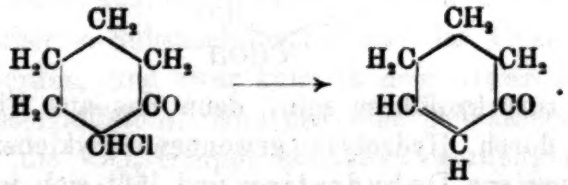
Hexahydrophenol oder Cyklohexanol.

Diese beiden Hydrobenzolderivate können als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Cyklohexen-2-ons-1 dienen, indem man 2 bzw. 4 Wasserstoffatome eliminiert.

Geht man vom Cyklohexanon aus, so handelt es sich um die Entfernung je eines α- und β-Wasserstoffatomes. Unsere Versuche gingen darauf hinaus, den Wasserstoff als solchen oder in Form von Halogenwasserstoff und Wasser abzuspalten, während der eine von uns mit Mitarbeitern die Möglichkeiten, ihn als Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu entfernen, erprobt. (HH, HCl, H_2O, H_2S, H_3N.)

Die bisher erzielten Versuchsresultate sind folgende:

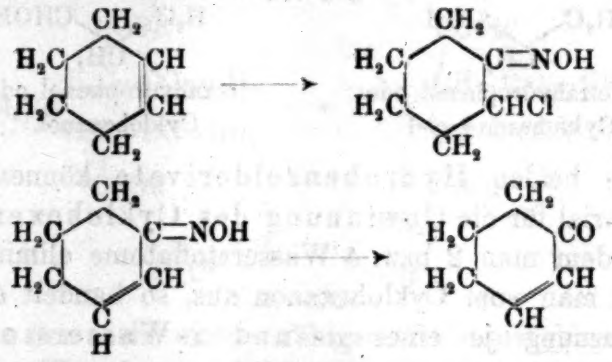
Die Abspaltung des Wasserstoffes durch die Wärme gelang nicht, Chlor und Brom bewirkten zunächst die Bildung von Chlor-2-cyklohexanon-1 und Brom-2-cyklohexanon-1; diese Halogenketone lassen sich beim Erhitzen für sich oder besser beim Erwärmen mit Halogenwasserstoff abspaltenden Mitteln, wie z. B. Anilin, in das Cyklohexen-2-on-1 überführen.



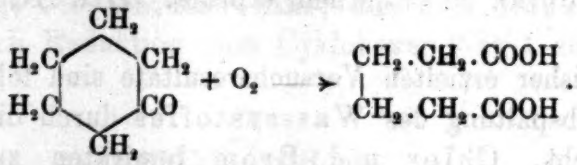
Anmerkung: Die von Wallach oft angewandte Methode zur Bildung ungesättigter Ketone hatte nach seinen Angaben[1]) bei dem Versuche, das Cyklohexen-2-on-1 zu gewinnen, keinen Erfolg. Tetrahydrobenzol gibt zwar mit Nitrosylchlorid das Cyklohexanchlor-2-oxim-1, aber infolge der großen Beständigkeit dieses Cyklohexennitrosochlorids gegen Chlorwasserstoff abspaltende Mittel gelang es nicht, das Cyklohexen-2-oxim-1,

[1]) Ann. Chem. 343, 49.

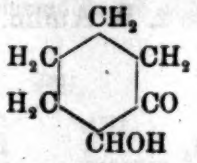
aus dem durch Hydrolyse das Cyklohexen-2-on-1 gewonnen werden sollte, zu erhalten:



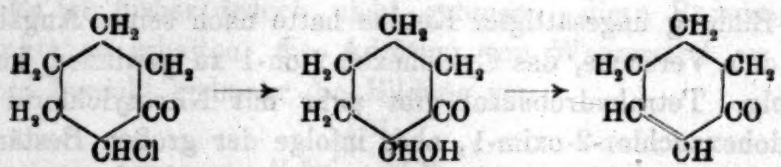
Mittels des Sauerstoffs von Sauerstoff leicht abgebenden Verbindungen konnte das Cyklohexanon nicht in das Cyklohexen-2-on-1 übergeführt werden; es resultierte vielmehr unter Sprengung des Ringes die Adipinsäure.



Der Verlauf der Reaktion in diesem Sinne dürfte auf die Unmöglichkeit, bei der Anordnung des Versuches das durch die Aufnahme von Sauerstoff sich bildende Cyklohexanon-1-ol-2

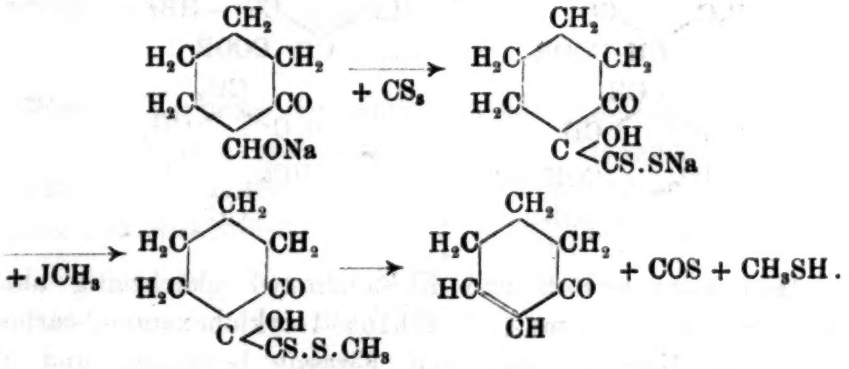


zu fassen, zurückzuführen sein; denn das aus Chlor-2-cyklohexanon-1 durch Hydrolyse gewonnene Cyklohexanon-1-ol-2 zeigt Neigung zur Dehydration und läßt sich in das Cyklohexen-2-on-1 überführen.



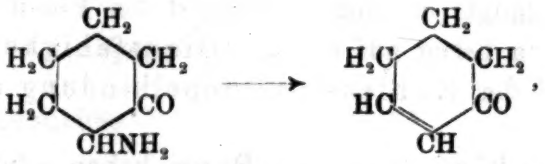
An dieser Stelle findet zweckmäßig die Gewinnung des Cyklohexen-2-ons-1 aus einem Ester des Cyklohexanon-1-ols-2, dem Cyklohexanon-1-xanthogensäuremethylesters-2 Er-

wähnung, dessen Entstehung folgende Formelbilder versinnbildlichen mögen:



Der trocknen Destillation unterworfen, spaltete sich der Ester in Cyklohexen-2-on-1, Kohlenstoffoxysulfid und Methylmercaptan.

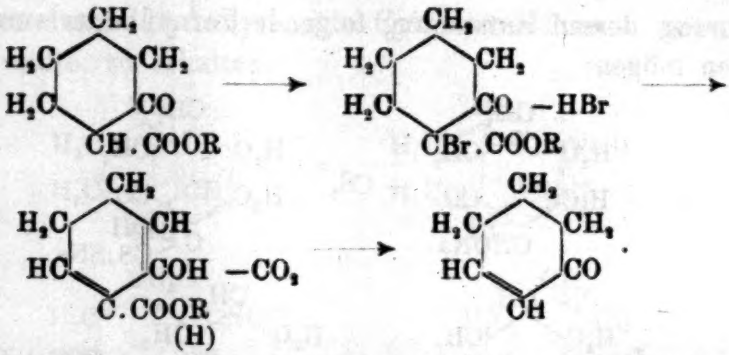
Über die Abspaltung von Ammoniak aus Cyklohexanon-1-amin-2



die ebenfalls zu dem α-β-Cyklohexenon führt, werden Kötz und Takens berichten.

Wie aus dem Cyklohexanon über α-Substitutionsprodukte, so kann aus der Cyklohexanon-2-carbonsäure-1 ebenfalls über α-Substitutionsprodukte das Cyklohexen-2-on-1 erhalten werden, und zwar kann in dem einen Fall zunächst das α-Wasserstoffatom, dann das eine β-Wasserstoffatom und schließlich die CO_2-Gruppe eliminiert werden, im anderen Falle β-Wasserstoff- und CO_2-abspaltung gleichzeitig bewirkt werden.

Für den ersten Weg gingen wir vom Brom-1-cyklohexanon-2-carbonester-1, der nach Kötz und Götz aus dem Cyklohexanon-2-carbonester-1 gewonnen wird, aus und spalteten Bromwasserstoff ab; den erhaltenen Cyklohexadiën-2-6-ol-2-carbonsäureester-1 oder $\Delta^{2,6}$-Dihydrosalicylsäureester verseiften wir und gewannen aus der entsprechenden Säure unter Kohlendioxydabspaltung das Cyklohexen-2-on-1:

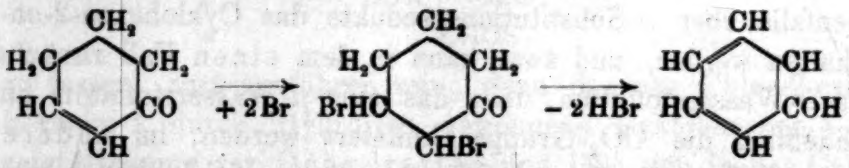


Halogenwasserstoff und Kohlendioxyd gleichzeitig abzuspalten gelingt, wenn man den Chlor-1-cyklohexanon-2-carbonester-1 mit Natriumacetat und Eisessig behandelt und das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation unterwirft.

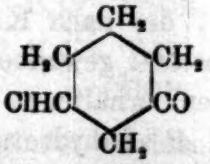
II. Das Verhalten des Cyklohexen-2-ons-1.

Was die Umsetzungen des Cyklohexen-2-ons-1 mit anderen Stoffen anbelangt, so mögen zunächst die Versuche angeführt werden, die in bezug auf die Additionsfähigkeit des Carbonyls und der Kohlenstoffdoppelbindung unternommen wurden.

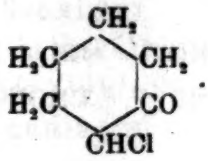
Über die Fixierung von Brom haben schon Kötz und Götz berichtet, es bildet sich das Dibrom-2-3-cyklohexanon, ein Dibromid, das insofern Interesse beansprucht, als es unter Abspaltung zweier Moleküle Bromwasserstoff und gleichzeitiger Enolisierung den Übergang in Phenol zeigt:



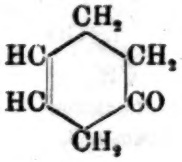
Die Elemente des Chlorwasserstoffs werden von der Kohlenstoffdoppelbindung aufgenommen, indem das Chlor-3-cyklohexanon-1,



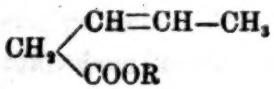
ein Isomeres des schon erwähnten, durch Chlorierung von Cyklohexanon erhaltenen, Chlor-2-cyklohexanons-1 entsteht:



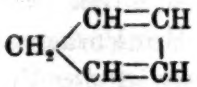
Weitere Versuche des einen von uns gehen darauf hinaus, aus dem Chlor-3-cyklohexanon-1 die Halogenwasserstoffabspaltung so zu leiten, daß die Gewinnung des noch unbekannten Cyklohexen-3-on-1 oder β-γ-Cyklohexenons



ermöglicht wird. Dieses Keton weist zwischen dem Carbonyl und der Kohlenstoffdoppelbindung eine Methylengruppe auf, der eine Reaktionsfähigkeit ähnlich wie die der Methylengruppe im Glutaconsäureester

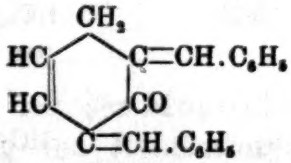


und im Cyklopentadiën



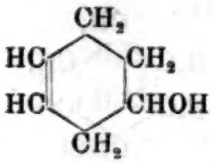
zukommen dürfte.

Sollte es gelingen, das β-γ-Cyklohexenon in die Dibenzalverbindung der Konstitution



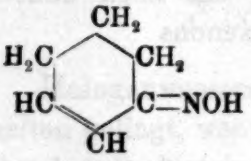
überzuführen, so läßt sich für dessen Wasserstoffatome in deren Methylengruppe zwischen den zwei Kohlenstoffdoppelbindungen eine Beweglichkeit voraussehen, auf Grund derer man u. a. die Bildung von Alkyl-3-cykloketonen-1 erwarten kann.

Auch die Reduktion des β-γ-Cyklohexenons bietet Interesse, da dabei mit der Bildung des noch unbekannten Δ^3-Tetrahydrophenols

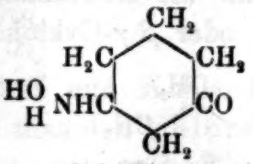


zu rechnen ist. —

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Cyklohexen-2-on-1 versprach die Bildung von

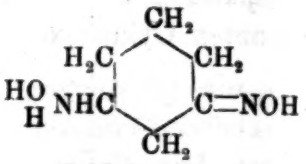


Cyklohexen-2-oxim-1,



Cyklohexanon-1-oxamin-3,

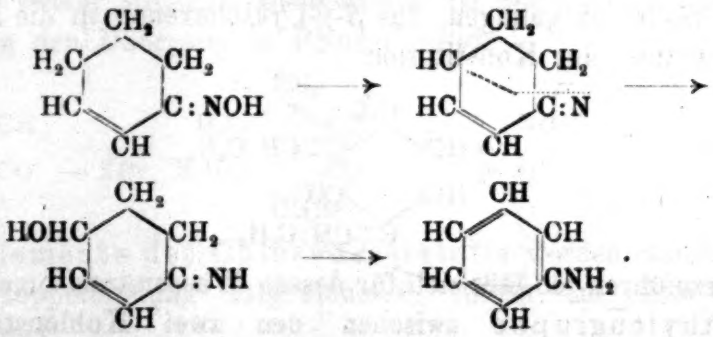
und



Cyklohexanoxamin-3-oxim-1.

Die Erfahrungen, die Harries[1]) beim Studium α-β-ungesättigter Ketone der aliphatischen und hydroaromatischen Chemie gesammelt hat, wurden verwertet, und es gelang, das Cyklohexen-2-oxim-1 und das Cyklohexanoxamin-3-oxim-1 zu gewinnen und zu charakterisieren.

Das Cyklohexen-2-oxim-1 läßt sich unter Wasserabspaltung und Umlagerungserscheinungen in Anilin überführen. Schließt man sich der Wallachschen Auffassung vom Mechanismus der Beckmannschen Umlagerung eines Oxims in ein Amin an, so ist der Vorgang folgendermaßen zu erklären:

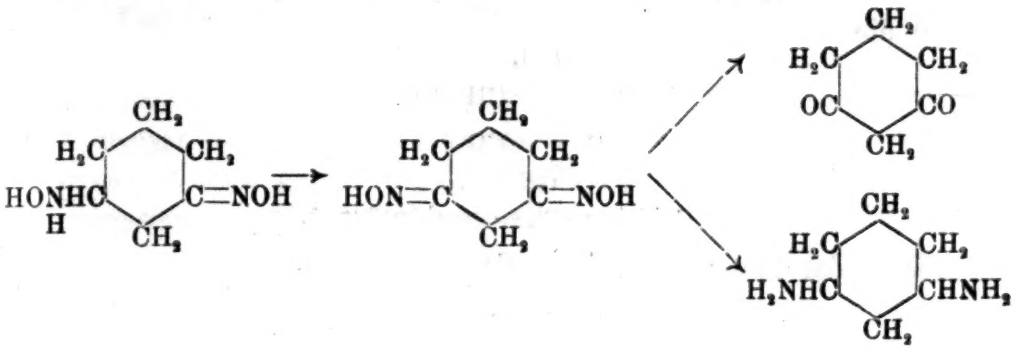


Die Zwischenprodukte, deren Kenntnis von besonderem Werte sind, ließen sich leider nicht isolieren.

Bei der Einwirkung zweier Moleküle Hydroxylamins auf das Cyklohexen-2-on-1 bildete sich, wie schon erwähnt, das

[1]) Ann. Chem. 330, 185.

Cyklohexanoxamin-3-oxim-1. Oxydation desselben bewirkte die Überführung in das Cyklohexandioxim-1-3, aus dem durch Hydrolyse das Cyklohexandion-1-3, durch Reduktion des Cyklohexandiamin-1-3 hervorging:



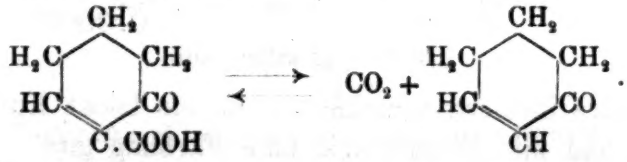
Nachdem die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls und der Kohlenstoffdoppelbindung nach verschiedenen Richtungen hin angestellt worden war, wurden Versuche zur Erkenntnis der Beweglichkeit der Wassserstoffatome

in der Methylengruppe neben dem Carbonyl,

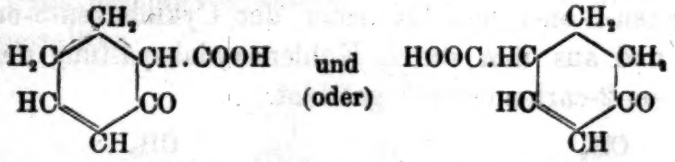
in der Methylengruppe neben der Kohlenstoffdoppelbindung und

in der α-Methingruppe neben dem Carbonyl

unternommen. Da Cyklohexen-2-on-1 aus der Cyklohexen-3-on-2-carbonsäure-1 durch Abspaltung von Kohlendioxyd gewonnen worden war, lag es nahe, den Prozeß reversibel zu leiten:



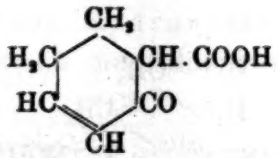
Es mußte aber mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Einwirkung von Kohlendioxyd auf das Keton zur Bildung der isomeren Säuren



führte, da die Methylengruppen neben dem Carbonyl reaktionsfähiger sind als die Methingruppen und da die Kohlenstoffdoppelbindung eine der Carbonylgruppe ähnliche Beeinflussung

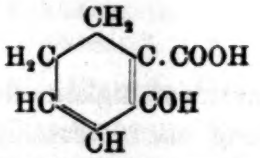
auf die Reaktionsfähigkeit benachbarter Wasserstoffatome eigentümlich ist.

Es gelang, Kohlendioxyd bei Gegenwart von Natrium in das Cykloxen-2-on-1 einzufügen. Die entstandene Säure ist die



Cyklohexen-3-on-2-carbonsäure-1,

die in der tautomeren Form als

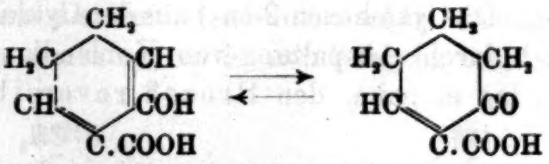


Cyklohexadiën-1-3-ol-2-carbonsäure-1
oder $\Delta^{1,3}$-Dihydrosalicylsäure

zu bezeichnen ist.

Die Konstitution dieser Verbindung wurde folgendermaßen ermittelt:

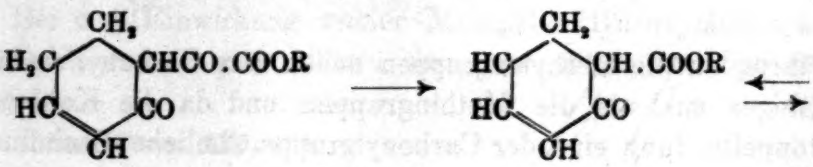
Von der

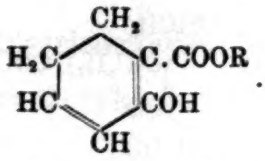


$\Delta^{2,6}$-Dihydrosalicylsäure

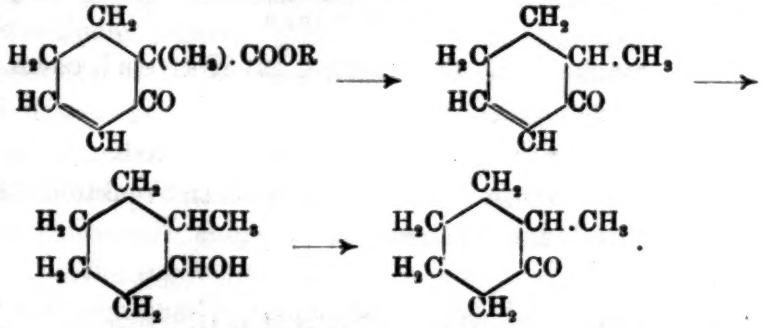
ist die Säure insofern verschieden, als sie leicht Kohlendioxyd abspaltet und mit Eisenchlorid eine Färbung gibt.

Ferner ist ihr Methylester identisch mit dem auf folgende Weise erhaltenen Ester, dessen Konstitutionsermittelung gelang: Nach der von Kötz angegebenen Methode wurde aus Cyklohexen-2-on-1 und Oxalester der Cyklohexen-3-on-2-oxalester-1 und aus ihm durch Kohlenoxydabspaltung der Cyklohexen-3-on-2-carbonester-1 gebildet.

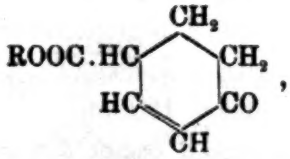




Der Cyklohexen-3-on-2-carbonester-1 wurde mittels Kalium und Jodmethyl in den Metyl-1-cyklohexen-3-on-2-carbonester-1 über geführt und daraus zunächst durch Hydrolyse und Kohlendioxydabspaltung das Methyl-1-cyklohexen-3-on-1 gewonnen; dieses gab nach der Reduktion und Oxydation das Methyl-2-cyklohexanon-1; daß das letztere vorlag, wurde durch Charakterisierung seines Oxims erkannt.

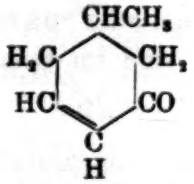


Bei dem $\Delta^{2,6}$-Dihydrosalicylsäureester ist Alkylierung (zumal nach der angewandten Methode) am Kohlenstoff nicht möglich; befände sich die Carboxäthylgruppe neben der Kohlenstoffdoppelbindung

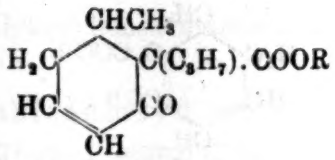


so hätte Methyl-4-cyklohexanon-1 resultieren müssen.

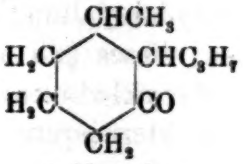
Die Verwirklichung der Einwirkung von Kohlendioxyd und Oxalester auf das Cyklohexen-2-on-1, die zur Bildung des Cyklohexen-3-on-2-carbonesters-1 führt, hat für den einen von uns ein ganz besonderes Interesse. Gelingt es, von dem von uns dargestellten



Methyl-1-hexen-4-on-3 ausgehend, analog zu dem



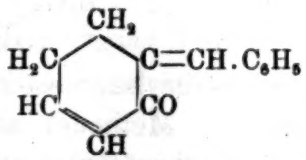
Methyl-1-isopropyl-2-cyklohexen-4-on-3-carbonester-2 zu kommen, so steht der Weg zur Synthese des bisher noch unbekannten



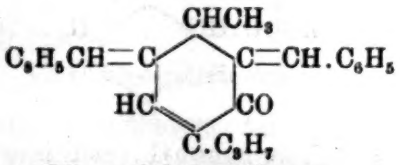
0-Menthon

offen. Versuche in dieser Richtung hat Herr stud. chem. Anger in Angriff genommen.

Die Methylengruppe neben dem Carbonyl im Cyklohexen-2-on-1 erwies sich auch insofern reaktionsfähig, als Benzaldehyd mit ihm sich zu



kondensieren läßt. Eine Dibenzylidenverbindung, wie sie ähnlich im

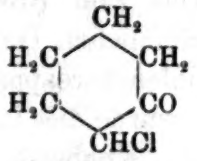


Dibenzylidenmenthenon

vorliegen dürfte, konnte bisher nicht erhalten werden. Untersuchungen am Benzyliden-6-cyklohexen-2-on-1 über die Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den dem Carbonyl oder der Kohlenstoffdoppelbindung benachbarten Methylengruppen, die zu meta- oder parasubstituierten cyklischen Ketonen führen sollen, sind im Gange.

Experimenteller Teil.

Chlor-2-cyklohexanon-1,

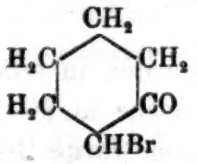


In einem Gefäß befanden sich 30 g Cyklohexanon, 15 g geschlemmtes $CaCO_3$ und 20 g Wasser. Die Kreide hatte den Zweck, die beim Chlorieren entstehende Salzsäure sofort zu binden und so Kondensationen des Hexanons zu verhüten. Unter ständigem Rühren mittels eines Rührwerkes wurde in langsamem Strom Chlor eingeleitet; die günstigste Temperatur zum Chlorieren lag zwischen 25°–30°; stieg die Temperatur höher, so war der Chlorstrom zu stark und man mußte dann durch Eiskühlung dafür Sorge tragen, daß das oben genannte Temperaturintervall eingehalten wurde. Nach 1—2 Stunden war die Chlorierung beendet; darauf wurde das Chlorprodukt von der Chlorcalciumlösung getrennt und diese mehrere Male ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und das hinterbleibende Öl einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei 13 mm Druck und bei 82° ging das Chlorhexanon über; es bildete eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die die Schleimhäute ein wenig reizte. Durch Eis abgekühlt, erstarrte es zu einer Kristallmasse, die bei 23° wieder schmolz. In diesem Zustande war sie ziemlich lange haltbar.

0,2002 g gaben 0,2168 g AgCl.

	Berechnet für C_6H_9ClO:	Gefunden:
Cl	26,75	26,78 %.

Brom-2-cyklohexanon-1,



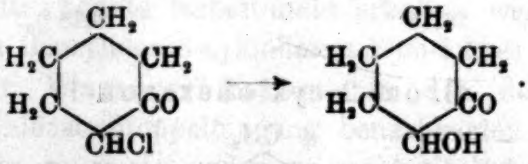
Es wurde aus Cyklohexanon oder Cyklohexanol durch Bromieren gewonnen. Nahm man Hexanol als Ausgangs-

material, so mußte man 2 Atome Brom mehr anwenden, als beim Bromieren von Hexanon. 30 g Hexanon wurden in einer Woulffschen Flasche mit 15 g gefälltem Calciumcarbonat und 20 g Wasser versetzt. Das zum Bromieren bestimmte Brom befand sich in einer gewöhnlichen Gaswaschflasche. Verband man diese mit einem Kohlensäureapparat und leitete Kohlensäure durch das Brom, so wurde dies in Dampfform mitgerissen. Der so mit Brom beladene Kohlensäurestrom wurde direkt in die Mischung von Hexanon, Calciumcarbonat und Wasser geschickt, das Calciumcarbonat hatte hier denselben Zweck, wie beim Chlorieren des Hexanons. Temperaturen von 25°—30° und Sonnenlicht begünstigten die Bromierung. Bei langsamem Einleiten von Brom war eine Eiskühlung nicht erforderlich. Bevor alles Calciumcarbonat aufgebraucht war, unterbrach man die Bromierung, die normalerweise nach ungefähr 4 Stunden beendet war. Dann wurde das Bromprodnkt von der Chlorcalciumlösung im Scheidetrichter getrennt und letzteres ausgeäthert; es wurde über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei 89° und 14 mm ging das Bromhexanon als eine schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit über; beim Stehen an der Luft spaltete sich von selbst Bromwasserstoff ab, wodurch die Flüssigkeit sich dunkel färbte und in kurzer Zeit verharzte. In ätherischer Lösung war es etwas länger haltbar; diese, wie auch das reine Bromprodukt griffen die Schleimhäute stark an. Ausbeute ist 50 g.

0,1754 g gaben 0,1856 g AgBr.

	Berechnet für C_6H_9OBr:	Gefunden:
Br	45,2	45,0 %.

Cyklohexanon-1-ol-2,



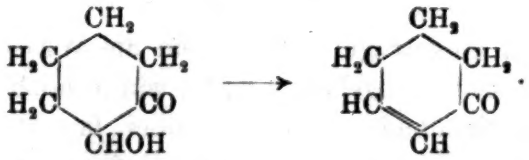
30 g Chlorhexanon wurden in einem Rundkolben mit einer Auflösung von 90 g Pottasche in 90 g H_2O zusammengebracht. Unter ständigem Umrühren wurde 2—3 Stunden lang auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt. Nachdem das verseifte Produkt über Nacht stehen gelassen war, sog man am andern Morgen

das abgeschiedene Cyklohexanon-1-ol-2 ab und wusch mit etwas Wasser nach. Nach dem Trocknen auf Ton wurde es aus Alkohol umkristallisiert. Es bildete weiße Kristalle, die bei 92°—92,5° schmolzen; es war wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol und unlöslich in Äther und Petroläther. Mit Wasserdampf war es flüchtig.

0,1822 g gaben 0,4224 g CO_2 und 0,1427 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2$:	Gefunden:
C	63,11	63,23 %.
H	8,84	8,76 „.

α-β-Cyklohexenon aus Cyklohexanon-1-ol-2 mittels Oxalsäure.

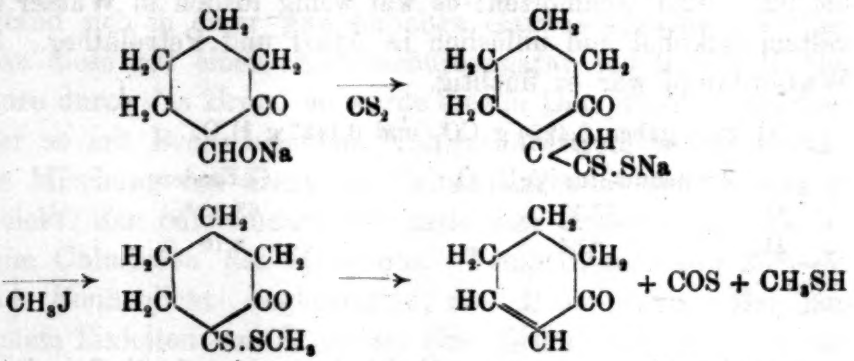


In einem Trockenschranke wurden 50 g Oxalsäure während einer Stunde auf 100° und dann noch eine halbe Stunde lang auf 110° erhitzt. Dadurch wird ein vollständiges Entwässern der Oxalsäure herbeigeführt. In einem Kolben wurde diese trockne Oxalsäure mit 8 g Cyklohexanon-2-ol-1 zusammengebracht und bis 100°—110° erhitzt. Hierbei trat die Wasserabspaltung im Hexanonol leicht ein und es entstand das Cyklohexenon in guter Ausbeute. Um es von der Oxalsäure zu trennen, wurde mit etwas Wasser verdünnt und das Hexenon mit Wasserdampf übergetrieben. Aus dem Destillat wurde es dann durch Ausäthern gewonnen. Man kann mit Vorteil natürlich auch so verfahren, daß man die Oxalsäurelösung direkt ausäthert. Nach dem Trocknen des Äthers mit Natriumsulfat wurde im Vakuum destilliert; bei 14 mm und 63° ging ein würzig riechendes, wasserklares Öl über, das Cyhlohexen-2-on-1.

0,1804 g gaben 0,4952 g CO_2 und 0,1316 g H_2O.

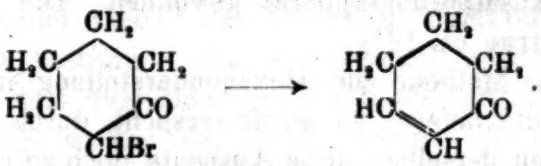
	Berechnet für C_6H_8O:	Gefunden:
C	75,00	74,86 %
H	8,2	8,16 „.

α-β-Cyklohexenon aus dem Cyklohexanon-1-xanthogensäuremethylester-2.



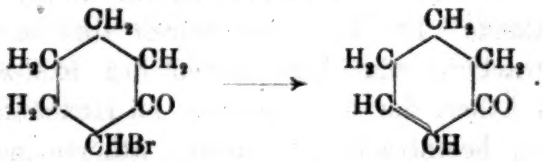
In einem Rundkolben wurden 11,4 g Cyklohexanon-1-ol-2 und 7—8 g trocknes Toluol zum Sieden erhitzt und allmählich 2,5 g Natrium eingetragen. Nachdem die Wasserstoffentwicklung an Heftigkeit nachgelassen hatte, wurde noch ca. 8 Stunden lang auf dem Sandbade erwärmt, wobei fast die theoretische Menge Natrium verbraucht wurde. Sodann wurden 25 ccm absoluten Äthers hinzugefügt und unter Kühlung etwas mehr, als die theoretische Menge Schwefelkohlenstoff langsam eingetragen. Es war jetzt in der braunen Lösung das Cyklohexanonxanthogennatrium vorhanden. Zur Darstellung des Methylesters wurde in der Kälte mit 16 g Methyljodid versetzt wobei eine ziemlich heftige Reaktion eintrat; um diese zu vervollständigen, wurde noch zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wurde Wasser zugegeben und im Scheidetrichter die obere Schicht vom Wasser getrennt; der Äther wurde unter gewöhnlichem Druck und das Toluol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in ca. 15 ccm absoluten Alkohols gebracht; nach einiger Zeit erstarrte das Ganze zu einer Kristallmasse, die abgesogen und mit etwas Alkohol gewaschen wurde. Nach dem Trocknen auf Ton wurde diese Masse der Trockendestillation bei schwach vermindertem Druck unterworfen. Der Körper zerfiel hierbei in Hexenon, Kohlenstoffoxysulfid und Methylmerkaptan. Die übergehende Flüssigkeit sammelte sich in einer durch Wasser gekühlten Vorlage; zur Reinigung wurde sie noch einige Male im Vakuum destilliert.

α-β-Cyklohexenon aus Brom-2-cyklohexanon-1 mittels Natriumacetat und Eisessig.



Es wurden in einem Kolben 60 g entwässertes Natriumacetat, 60 g Eisessig und 30 g Bromhexanon zusammengebracht und das Ganze unter Rückfluß 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf ungefähr 40° wurde mit etwas Wasser verdünnt und vollständig erkalten gelassen. Die Essigsäure wurde mit Kalilauge neutralisiert und das entstandene Hexenon mit Wasserdampf übergetrieben; aus dem wäßrigen Destillat wurde es durch Ausäthern gewonnen.

α-β-Cyklohexenon aus Brom-2-Cyklohexanon-1 mittels Anilin.



60 g frisch destilliertes Bromhexanon wurden in 250 ccm vollständig trocknem Äther gelöst und unter Umschütteln langsam 90 g Anilin, das über Natrium destilliert ist, hinzugetropft. Einige Gramm bromwasserstoffsaures Anilin schieden sich bald aus. Unter häufigem Umschütteln wurde während 10 Minuten der Äther zum schwachen Sieden erwärmt. Über Nacht stand das Reaktionsprodukt im Eisschrank; am anderen Morgen war eine Menge bromwasserstoffsaures Anilin kristallisiert ausgeschieden, die, abfiltriert, fast der theoretisch möglichen Ausbeute entsprach; ein Teil desselben blieb noch in dem überschüssigen Anilin gelöst, so daß man mit Sicherheit annehmen konnte, daß die Bromwasserstoffabspaltung quantitativ vor sich gegangen war. Um das überschüssige Anilin zu binden, wurden 90 g Oxalsäure in ca. 1 Liter Wasser gelöst, und in diese Lösung der Äther mit dem gelösten Anilin und Hexenon allmählich unter Umrühren gegossen. Wurde jetzt mit Wasserdampf destilliert, so ging das Hexenon als ein klares Öl über,

das zum größten Teil in Wasser gelöst war. Aus diesem Destillat wurde es durch Aussalzen mit Natriumsulfat und Ausäthern im Ausätherungsapparat gewonnen. Die Ausbeute an Hexenon betrug ca. 10%.

Da diese Methode zur Hexenondarstellung immerhin die beste Ausbeute lieferte, so wurde versucht, durch zweckmäßige Abänderungen derselben diese Ausbeute noch zu erhöhen. Der Vollständigkeit halber seien diese hier erwähnt.

1. Statt einen Überschuß von Anilin zum Abspalten von Bromwasserstoff zu nehmen, wurde die theoretische Menge Anilin angewandt. Hierbei blieb ziemlich viel Bromhexanon unangegriffen; ein längeres Kochen der ätherischen Lösung führte in diesem Fall auch nicht zum Ziele, da hierdurch die Verharzung größer wurde.

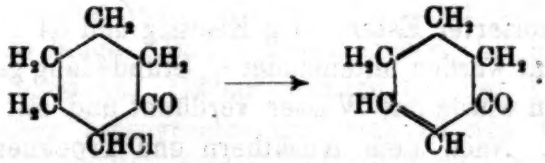
2. Die Wasserdampfdestillation wurde umgangen, indem man nach dem Zusammenbringen des Reaktionsproduktes von Anilin mit Bromhexanon und der wäßrigen Oxalsäurelösung das in Äther unlösliche oxalsaure Anilin abfiltrierte und das Filtrat ausätherte. Die Resultate waren aber nicht besonders, denn man brauchte zum Auswaschen des oxalsauren Anilins ziemlich viel Äther, der die Ausbeute an Hexenon durch seine Quantität sehr beeinträchtigte; sodann ätherte man aber auch alle Verharzungsprodukte und das etwa unveränderte Bromhexanon mit aus, so daß die Verharzung beim weiteren Behandeln des Ausätherungsproduktes wuchs.

3. Bindet man, wie angegeben, das überschüssige Anilin durch Oxalsäure, so braucht man zum Lösen der erforderlichen Menge Oxalsäure ziemlich viel Wasser. Statt der Oxalsäure wurde daher Phosphorsäure angewandt, da durch deren Löslichkeit in Wasser das Flüssigkeitsvolumen ziemlich verringert wird. Da jedoch Phosphorsäure eine verhältnismäßig starke Säure ist und so leicht zu Verharzungen Anlaß gibt, so wurde das Reaktionsprodukt nicht mit Wasserdampf behandelt, sondern direkt ausgeäthert. Dann wurde das Hexanon im Vakuum destilliert. Nachdem einen Augenblick erwärmt worden war, trat von selbst unter starker Wärmeentwicklung eine Reaktion ein; infolge dieser auftretenden Wärme destillierte ein Teil des Hexenons von selbst über; der Rückstand im Kolben verharzte vollkommen.

4. Zu der Auflösung von Bromhexanon in Äther wurde eine genau abgewogene Menge Anilin gegeben. Jetzt wurde absoluter Äther mit trockner gasförmiger Salzsäure ziemlich gesättigt und der Gehalt des Äthers an Salzsäure durch Titration genau bestimmt. Durch Rechnung wurde festgestellt, wie viel von dem überschüssigen Anilin unangegriffen geblieben war, und jetzt so viel von der ätherischen Salzsäure hinzugesetzt, daß das unveränderte Anilin gerade abgesättigt wurde. Das ausgeschiedene salzsaure und bromwasserstoffsaure Anilin wurde abfiltriert, und die ätherische Lösung, die jetzt nur noch Hexenon enthielt, wie oben angegeben ist, behandelt. Diese Methode hat sehr schöne Resultate gegeben; sie ist wegen ihrer Einfachheit sehr zu empfehlen.

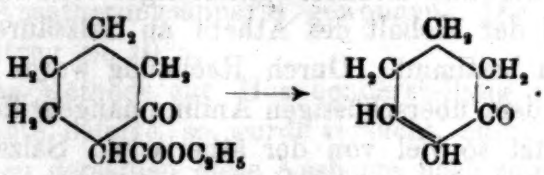
5. Erhitzt man reines Bromhexanon auf etwa 50°, so tritt plötzlich eine starke Bromwasserstoffabspaltung ein; infolge des gebildeten Bromwasserstoffs verharzt das ganze Produkt. Um diesen HBr zu binden und so Verharzungen vorzubeugen, wurde versucht, Bromhexanon mit äußerst konzentrierter Kalilauge oder mit feuchtem Calciumcarbonat zu versetzen und dann zu erhitzen. Es wurde etwas Hexenon erhalten, doch war die Ausbeute schlecht.

α-β-Cyklohexenon aus Chlor-2-cyklohexanon-1.

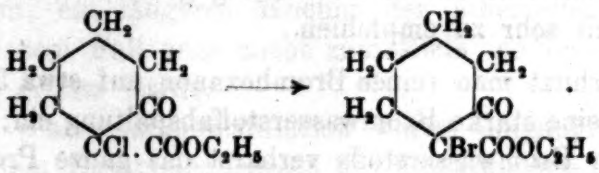


Chlorhexanon eignet sich schlecht dazu, um aus ihm durch Salzsäureabspaltung Hexenon zu gewinnen, da das Chloratom, wie durch Versuche festgestellt wurde, ziemlich fest gebunden ist. Die Salzsäureabspaltung wurde einmal durch Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig und dann durch Erhitzen mit Anilin in ätherischer Lösung erreicht. In beiden Fällen wurde aber nicht 10 Minuten, sondern $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden erhitzt. Die Behandlung war im übrigen dieselbe, wie beim Bromhexanon angegeben ist.

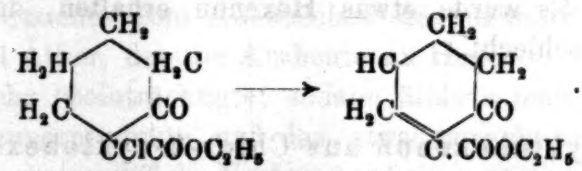
α-β-Cyklohexenon aus dem Cyklohexanon-2-carbonsäureäthylester-1.



Dieser Ester wurde nach den Angaben von Kötz und Michels[1]) (Dissertation, Göttingen 1906) dargestellt und, wie Kötz und Götz[2]) (Dissertation, Göttingen 1908) vorschreiben, chloriert und bromiert.



Cyklohexadiën-2-6-ol-2-carbonsäureäthylester-1 aus Chlor-1cyklohexanon-2-carbonsäureester-1.



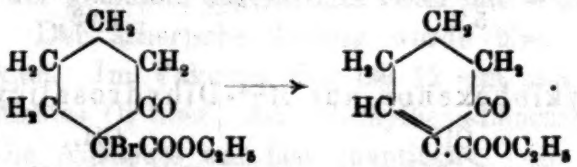
17 g chlorierter Ester, 34 g Eisessig und 34 g entwässertes Natriumacetat wurden miteinander 1/4 Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisiert. Nach dem Ausäthern und Trocknen des Äthers über Natriumsulfat ging beim Destillieren im Vakuum bei 13 mm zwischen 103°—104° der ungesättigte Ester als eine wasserklare Flüssigkeit über; er entfärbt Kaliumpermanganatlösung und färbt Eisenchloridlösung braun.

0,1730 g gaben 0,4087 g CO_2 und 0,1079 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_3$:	Gefunden:
C	64,3	64,43 %
H	7,1	6,98 „

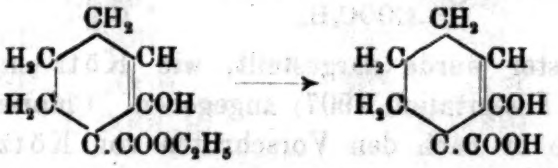
[1]) Ann. Chem. 350, 210.
[2]) Ann. Chem. 358, 199.

Cyklohexadiën-2-6-ol-2-carbonsäureäthylester-1 aus Brom-1-cyklohexanon-2-carbonsäureester-1.



40 g bromierter Ester wurden in 200 ccm absolutem Äther gelöst, mit 60 g Anilin versetzt und 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Es fiel eine Menge bromwasserstoffsaures Anilin aus. Nachdem man es über Nacht hatte stehen lassen, goß man die ganze Flüssigkeit unter Umschütteln in eine Lösung von 60 g Oxalsäure in 800 g Wasser. Bei der Wasserdampfdestillation ging der ungesättigte Ester in fast berechneter Menge über. Ausgeäthert und im Vakuum destilliert, siedete er bei 12 mm und 103°.

Cyklohexadiën-2-6-ol-2-carbonsäure-1 ($\Delta^{2,6}$-Dihydrosalicylsäure) aus $\Delta^{2,6}$-Dihydrosalicylsäureäthylester,

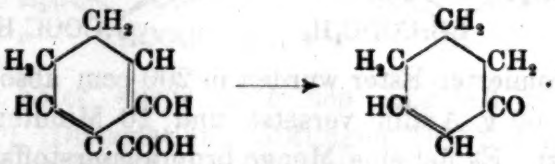


Es wurden 5 g Natriumhydroxyd in möglichst wenig Wasser gelöst und so lange Alkohol hinzugegeben, bis eine homogene Flüssigkeit entsteht. Darauf wurden 5 g des Dihydrosalicylsäureäthylesters hinzugesetzt und eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wurde Kohlensäure eingeleitet, um das vorhandene Natriumhydroxyd in das weniger wirksame Natriumcarbonat überzuführen. Darauf wurde der Alkohol ziemlich abdestilliert und die zurückgebliebene, erkaltete Lösung mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig angesäuert. Es schied sich die Dihydrosalicylsäure als ein gelb gefärbtes Öl ab, das nach einiger Zeit jedoch zu einer weißen Kristallmasse erstarrte. Man kristallisiert am besten aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser um. Sie bildet weiße Flocken vom Schmelzpunkt 128°. Die Säure riecht phenolartig und greift die Haut an. Eine Semicarbazonbildung bleibt aus.

0,1851 g gaben 0,2982 g CO_2 und 0,0715 g H_2O.

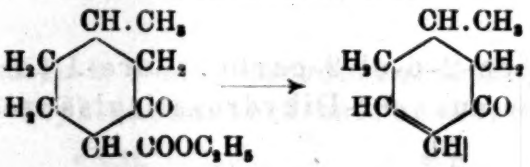
	Berechnet für $C_7H_8O_3$:	Gefunden:
C	60,00	60,2 %
H	5,7	5,92 „ .

α-β-Cyklohexenon aus $\Delta^{2,6}$-Dihydrosalicylsäure.

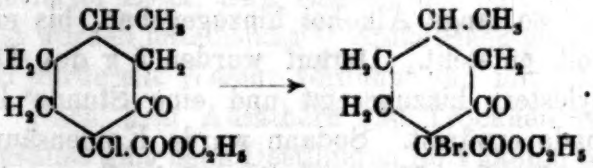


5 g Dihydrosalicylsäure wurden mit 15 g feingepulvertem Natronkalk gut gemischt und dann erhitzt. In der gekühlten Vorlage sammelt sich in guter Ausbeute das Hexenon an.

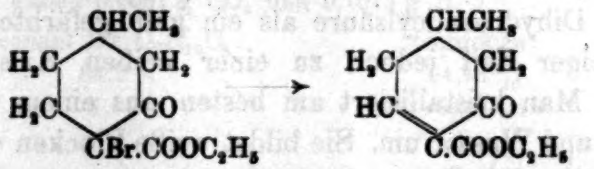
Methyl-5-cyklohexen-2-on-1 aus Methyl-4-hexanon-2-carbonsäureäthylester-1.



Der Ester wurde dargestellt, wie Kötz und Merkel (Göttingen, Dissertation 1907) angegeben. Chloriert und bromiert wurde er nach den Vorschriften von Kötz und Götz (Göttingen, Dissertation 1908).



Methyl-4-cyklohexadiën-2-6-ol-2-carbonsäureäthylester-1 aus Brom-1-methyl-4-cyklohexanon-2-carbonsäureäthylester-1.



30 g bromierter Ester wurden mit einem Gemisch von 150 ccm absolutem Äther und 40 g Anilin 10 Minuten lang

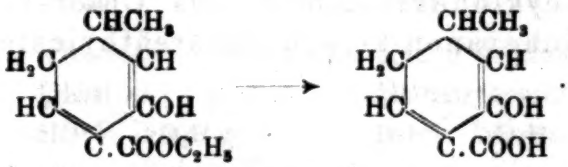
zum Sieden erhitzt. Am nächsten Tage wurde das Reaktionsprodukt in eine Lösung von 40 g Oxalsäure in 500 ccm Wasser gegossen und der gebildete ungesättigte Ester mit Wasserdampf übergeblasen. Der ätherische Auszug wurde über Natriumsulfat getrocknet. Im Vakuum ging bei 12 mm und 113° ein blaß gelb gefärbtes Öl über, der Methylhexadiëncarbonsäureäthylester. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0,1768 g gaben 0,4258 g CO_2 und 0,1187 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C	65,8	65,68 %
H	7,6	7,51 „ .

Daß auch dieser Körper als $\Delta^{3,6}$-Dihydromethyl-4-homosalicylsäureester aufzufassen ist, dafür spricht das Ausbleiben eines Semicarbazon.

Methyl-4-$\Delta^{2,6}$-dihydrohomosalicylsäure aus Methyl-4-cyklohexadiën-2-6-ol-2-carbonsäureäthylester-1.

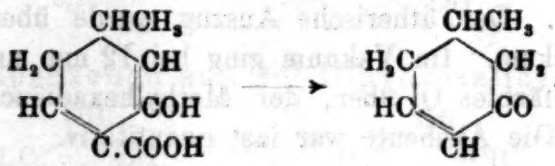


5 g des ungesättigten Esters wurden mit einem Gemisch, das man aus 20 ccm Alkohol und aus einer Auflösung von 4 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Wasser erhält, ungefähr 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Es wurde mit Kohlensäure gesättigt und der meiste Alkohol abdestilliert. Die Lösung enthält das Natriumsalz der Säure. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich die freie Säure flockig und voluminös ab; abfiltriert wurde sie aus Alkohol und Wasser umkristallisiert; sie sublimiert beim Erhitzen und liefert ein gutes Silber- und Ammoniumsalz. Schmelzp. 153°.

0,1856 g gaben 0,3097 g CO_2 und 0,1863 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{10}O_3$:	Gefunden:
C	62,34	62,29 %
H	15,4	15,29 „ .

Methyl-5-hexen-2-on-1 aus Methyl-4-$\Delta^{2,6}$-dihydrohomosalicylsäure.

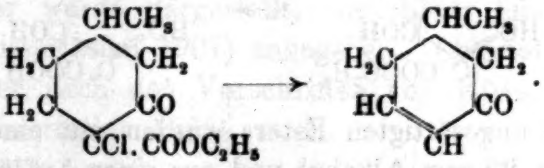


In einem Kolben wurden 3 g Methyldihydrosalicylsäure mit 9 g Natronkalk vermischt und vorsichtig erhitzt. Es destillierte das Methylhexenon ab; zur Reinigung wurde es noch einmal destilliert. Kochpunkt 189°. Das auf gewöhnliche Weise dargestellte Semicarbazon des Methylhexenons schmolz bei 158°.

0,1207 g gaben bei 18° und 749 mm 26,86 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_8H_{13}N_3O$:	Gefunden:
N	25,19	25,28 %.

Methyl-5-cyklohexen-2-on-1 aus Chlor-1-methyl-4-cyklohexanon-2-carbonsäureäthylester-1.



30 g chlorierter Ester wurden mit 60 g Eisessig und 60 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt, mit Natriumhydroxyd stark übersättigt und $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Mit Wasserdampf wurde das Methylhexenon übergeblasen und das Destillat ausgeäthert. Beim Destillieren im Vakuum ging bei 15 mm und 86° ein helles, leicht flüssiges Öl, das Methylhexenon, über.

0,1522 g gaben 0,4264 g CO_2 und 0,1214 g H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{10}O$:	Gefunden:
C	76,36	76,41 %
H	9,09	8,92 „.

Physikalische Konstanten des α-β-Cyklohexenons.

Spezifische Gewichtsbestimmung.

Gewicht des leeren Pyknometers	2,9056 g
Gewicht des Pyknometers mit Wasser	4,9052 g
Gewicht des Pyknometers mit Hexenon	4,8788 g

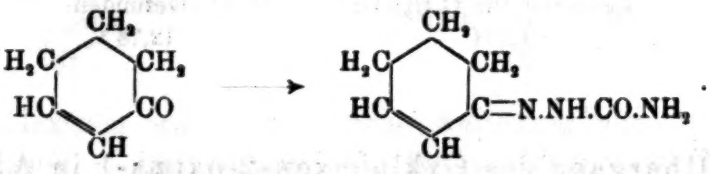
$x = \frac{1,9732}{1,9996}$; Temperatur 18°.

$\Delta^{18} = 0,9868$.

Bestimmung der Molekularrefraktion.

Temperatur 18°. Ablenkungswinkel 40° 20′; $n = 1,4796$.
Molekularrefraktion = 27,62.
M gefunden 27,62.
M berechnet 27,408.
Siedepunkt 63° bei 14 mm.

Semicarbazon des α-β-Cyklohexenons.

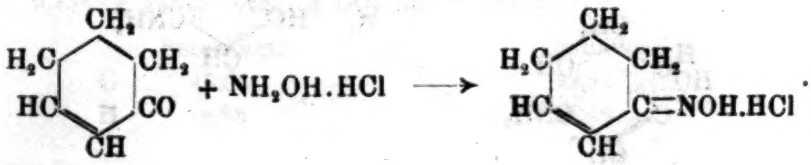


Auf 3 g Hexenon wendet man 3,12 g Semicarbazidchlorhydrat an. Diese 3,12 g und 3 g Natriumacetat wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und diese Lösung zu der des Hexenons in Methylalkohol gesetzt; sollte die Lösung nicht klar sein, so gibt man noch so viel Methylalkohol hinzu, bis eine homogene Lösung entsteht. Diese wurde einige Tage lang sich selbst überlassen, und dann von Zeit zu Zeit ein Tropfen Wasser hinzugegeben, wodurch das Carbazon ausfiel. Es wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und darauf aus Methylalkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 161°.

0,0854 g gaben bei 17° und 749 mm 20,76 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_7H_{11}N_3O$:	Gefunden:
N	27,49	27,62 %.

Cyklohexen-2-oxim-1.



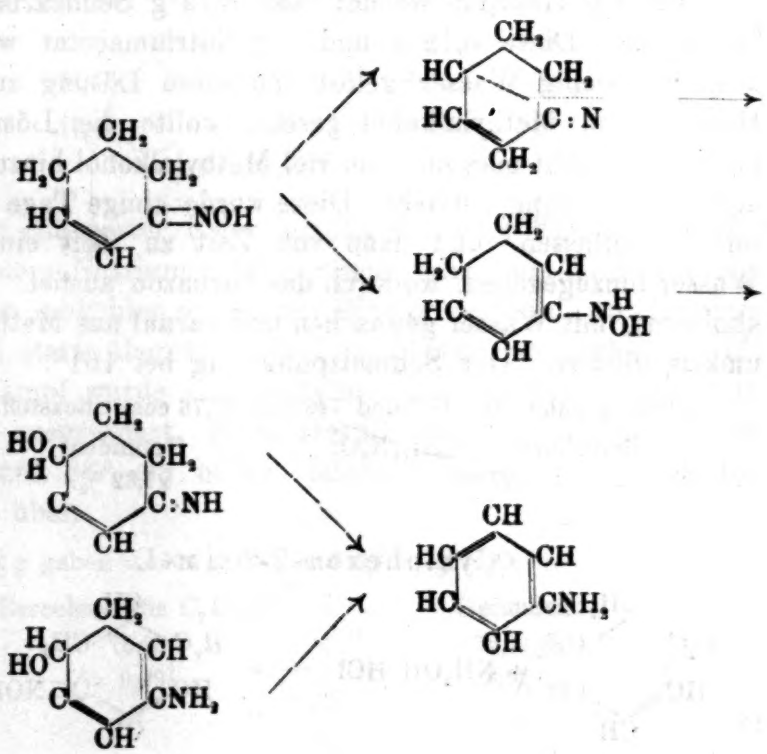
Bei der Einwirkung von 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin auf 1 Mol. Cyklohexen-2-on-1 entsteht das salzsaure Salz des Oxims:

3 g Cyklohexen-2-on-1 wurden mit einer Auflösung von 2,1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 35 ccm Methylalkohol zusammengegeben, und die Mischung ungefähr acht Tage lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde der Methylalkohol im Vakuum abdestilliert; der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einer bräunlich-weißen Masse. Um das reine Oxim vom Schmelzpunkt 75°—76° zu erhalten, brauchte man nur die Kristallmasse mit Wasser aufzunehmen, mit Natriumcarbonat zu versetzen und die Substanz aus heißem Wasser umzukristallisieren.

0,1214 g gaben bei 17° und 748 mm 13,66 ccm Stickstoff.

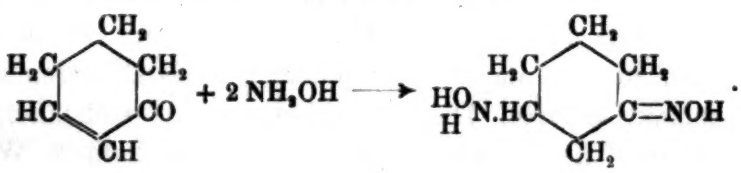
	Berechnet für C_6H_9NO:	Gefunden:
H	12,64	12,78 %.

Übergang des Cyklohexen-2-oxims-1 in Anilin.



Um diese Umlagerung zu bewirken, wurden 3 g Oxim mit 20 g Essigsäureanhydrid eine kurze Zeit lang gekocht. Dann wurde das Reaktionsprodukt mit NaOH verseift und die gebildete Base mit Wasserdampf übergeblasen. Die Base gab mit Benzoylchlorid einen Körper vom Schmelzpunkt 163°, das Benzanilid; ferner wurde die Isonitrilreaktion ausgeführt und die Acetylverbindung dargestellt. Auch letztere erwies sich als die Anilinverbindung, so daß tatsächlich der beschriebene Übergang stattgefunden hat.

Oxamino-3-cyklohexanon-1-oxim.



3 g Hexenon wurden mit einer Auflösung von 2 Mol. Hydroxylamin — bereitet aus 4,4 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in 20 ccm Methylalkohol, und 1,46 g Natrium, gelöst in 14 ccm Methylalkohol, versetzt. Diese Mischung wurde 8 Tage lang sich selbst überlassen; nach dieser Zeit wurde der Methylalkohol im Vakuum abdestilliert. Nachdem dieser abdestilliert war, erstarrte das Ganze zu einer Kristallmasse, die rosafarbig war. Es wurde auf Ton abgepreßt. Aus Petroläther umkristallisiert wurden sehr schöne lange Nadeln erhalten. Schmelzp. 49°—51°. In Äther und Alkohol waren sie sehr leicht löslich; von Säuren und Alkalien wurden sie ebenfalls leicht aufgenommen. Fehlingsche Lösung wurde schon bei mäßigem Erwärmen reduziert.

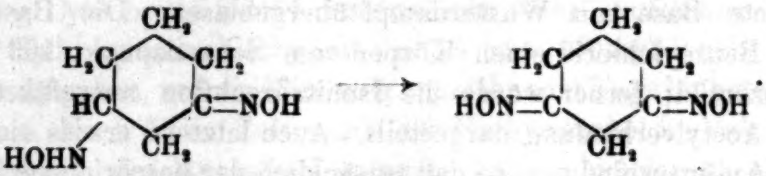
0,1534 g gaben bei 20° und 764 mm Luftdruck 25,84 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
N	19,48	19,27 %.

0,1345 g gaben 0,2457 g CO_2 und 0,1020 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	49,94	49,82 %
H	8,38	8,48 „.

Oxydation von Oxamino-3-cyklohexanonoxim-1 zu Cyklohexan-1-3-dioxim.

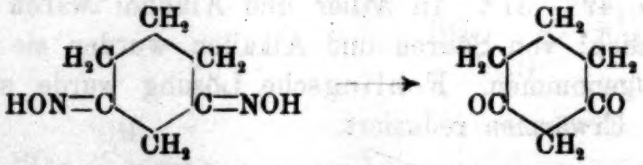


Zu 5 g Oxaminohexanonoxim wurden 100 ccm Wasser gegeben, und in diese kochende Lösung allmählich ca. 30—40 g gelbes Quecksilberoxyd eingetragen. Es wurde kochend heiß filtriert. Beim Abkühlen schied sich eine Menge weißer Nadeln aus. Es wurde aus absolutem Alkohol fraktioniert kristallisiert. Der zuerst sich ausscheidende Körper schien ein Gemisch von Substanzen zu sein, da er nach jedem Umkristallisieren seinen Schmelzpunkt änderte. Die Mutterlauge wurde vollständig eingedampft, und die so erhaltenen Kristalle aus heißem Wasser umkristallisiert. Sie bildeten jetzt dicke Warzen. Über Schwefelsäure getrocknet, schmolzen sie bei 155,5°. Sie lösten sich leicht in Alkalien und verdünnter Salzsäure und reduzierten Fehlingsche Lösung.

0,1301 g gaben bei 17° und 750 mm Luftdruck 22,55 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
N	19,75	19,69 %.

Cyklohexan-1-3-dion aus Cyklohexan-1-3-dioxim.

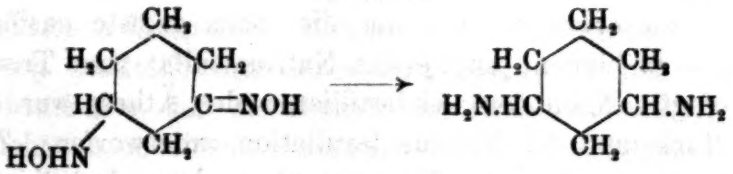


3 g des erhaltenen Cyklohexan-1-3-dioxims wurden mit 25 ccm 10%iger Schwefelsäure gekocht. Nach dem Erkalten wurde tüchtig mit Chloroform durchgeschüttelt und dies vom Wasser getrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine Kristallmasse, die, aus siedendem Alkohol oder Essigäther umkristallisiert, in glänzenden, farblosen Prismen erhalten wurde. Über Schwefelsäure getrocknet, schmolzen die Kristalle bei 105°—106°.

0,1515 g gaben 0,3561 g CO_2 und 0,0976 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_8O_2$:	Gefunden:
C	64,28	64,11 %
H	7,14	7,2 „.

Cyklohexan-1-3-diamin aus Cyklohexanoxamin-3-oxim-1.

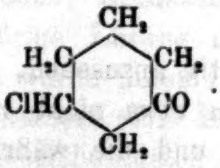


In die siedende, im Kolben mit Rückflußkühler befindliche Lösung von 5 g Oxaminoxim in 100 ccm absolutem Alkohol wurden möglichst schnell 20 g Natrium und nach und nach noch 100 ccm Alkohol eingetragen. Nach dem Verschwinden des Metalles wurde der Kolbeninhalt so lange im Wasserdampfstrom destilliert, als das Destillat alkalisch reagierte. Das mit Salzsäure angesäuerte Destillat hinterließ beim Eindampfen auf dem Wasserbade reines salzsaures m-Diamidocyklohexan als eine harte farblose Kristallmasse. Wegen der geringen Menge des Salzes und seiner großen Löslichkeit in Wasser, mußte von einem Umkristallisieren abgesehen werden. Es wurde in etwas Wasser gelöst und das orange gefärbte Platinsalz gefällt, das aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure schmolzen die Kristalle bei 256° unter Zersetzung.

0,3046 g gaben 0,1130 g Platin.

	Berechnet für $C_6H_{10}(NH_2HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	37,2	37,09 %.

Chlor-3-cyklohexanon-1.



3 g Hexenon wurden in 30—50 ccm absolut trocknem Äther gelöst und während 12 Stunden ein vollständig trockner

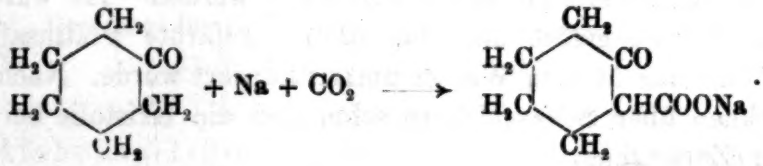
Salzsäurestrom hindurchgeleitet. Um die überschüssige Salzsäure zu entfernen, wurde ein Kohlensäurestrom hindurchgeschickt. Da bei diesen Operationen stets Äther mitgerissen wurde, so mußte dafür gesorgt werden, daß stets frischer, trockner Äther hinzugefügt wurde. Nachdem die meiste Salzsäure entfernt war, wurde mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt und zwei- bis dreimal mit wenig Wasser durchgeschüttelt. Zu dem jetzt feuchten Äther wurde etwas $CaCO_3$, um die noch gelöste gasförmige Salzsäure zu binden, und etwas Natriumsulfat zum Trocknen hinzugefügt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der obige Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Zuerst ging etwas unverändertes Hexenon über, dann destillierte bei 91°—92° und 14 mm das Chlor-3-cyklohexanon-1 über; im Kolben blieben harzige Kondensationsprodukte zurück. Das Chlorprodukt bildete ein helles, fast farbloses Öl, das an der Luft nicht rauchte und auch die Schleimhäute wenig reizte.

0,1108 g gaben 0,1197 g AgCl.

	Berechnet für C_6H_9ClO:	Gefunden:
C	26,75	26,71 %.

Einwirkung von CO_2 auf Cyklohexanon.

a)

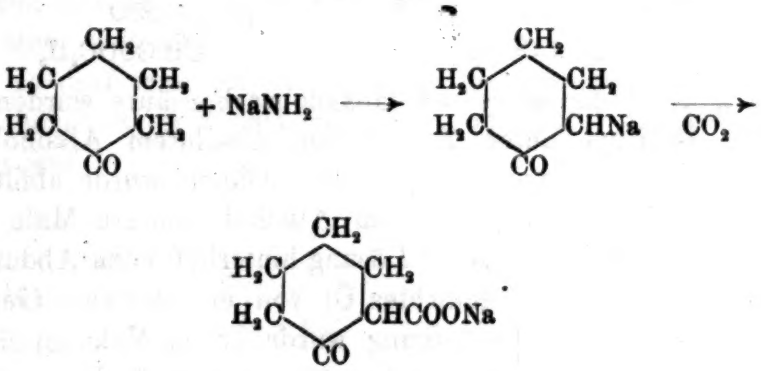


Zu 2,3 g Natrium in 100 ccm trocknem Äther wurden 9,81 g Hexanon gegeben und sofort ein sehr kräftiger Kohlensäurestrom eingeleitet, während gleichzeitig der Äther zum schwachen Sieden erhitzt wurde. Es mußte häufig umgeschüttelt werden, damit das unverbrauchte Natrium mit der zuströmenden Kohlensäure in Reaktion treten kann. Nach 4—5 Stunden war die Reaktion beendet.

War diese als fertig anzusehen, so wurde etwas Wasser zum Äther gefügt, um etwa nicht verbrauchtes Natrium zu oxydieren; der Äther und die wäßrige Lösung wurden voneinander getrennt. Jetzt wurde zu der alkalischen Flüssigkeit frischer Äther gegeben und gut durchgeschüttelt, damit die

später in Freiheit gesetzte Säure sofort von dem Äther aufgenommen werden konnte. Durch verdünnte Schwefelsäure machte man jetzt die Säure frei; sie wurde ausgeäthert und der Äther mit Natriumsulfat getrocknet. Der so erhaltene Ätherauszug hinterließ beim vorsichtigen Abdunsten des Äthers im Vakuum einen weißen Körper; die Menge desselben war für eine nähere Charakterisierung unzureichend. Mit einer alkoholischen Eisenchloridlösung wurde eine intensive tiefblaue Färbung erhalten; beim Erhitzen zersetzte er sich. So kann man annehmen, daß die Bildung der Hexanon-1-carbonsäure-2 vielleicht bis zu einem gewissen Grade vor sich gegangen ist.

b)



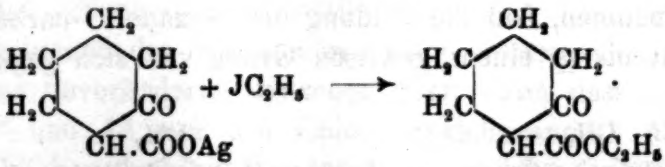
Zu einer Auflösung von 19,6 g Hexanon in 60—100 ccm trocknem Äther wurden 7,8 g Natriumamid gegeben. Dies mußte vorher in einer Reibschale unter trocknem Äther fein pulverisiert werden. Nach dem Zufügen des Natriumamids zum Hexanon trat sofort die Reaktion ein. Der Äther wurde jetzt so lange zum gelinden Sieden erhitzt, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war. Die Natriumverbindung des Hexanons stellt eine gelblich weiße, in Äther unlösliche Masse vor. Sodann wurde in die siedende Lösung ein langsamer Kohlensäurestrom während 7—8 Stunden eingeleitet. Es wurde darauf etwas Eis zugegeben, Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet und die wäßrige Lösung des Natriumsalzes vom Äther getrennt. Sodann wurde unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert. Die Lösung wurde mit Äther ausgezogen, und dieser Ätherauszug mit in Wasser aufgeschlämmtem Baryumcarbonat durchgeschüttelt. Nach dem Trennen vom Äther enthielt die filtrierte wäßrige Lösung das

Baryumsalz der Säure. Mit Silbernitrat konnte man jetzt das weiße Silbersalz ausfällen.

9,1204 g gaben 0,0529 g Ag.

	Berechnet für $C_7H_9O_3Ag$:	Gefunden:
Ag	43,40	43,94 %.

Darstellung des Äthylesters der Cyklohexanon-2-carbonsäure-1.



2 g des Silbersalzes der Hexanoncarbonsäure wurden mit 4—5 g Jodäthyl unter Zusatz von absolutem Alkohol ca. 4 Stunden lang gelinde erwärmt. Der Alkohol wurde abfiltriert und der Rückstand mit warmem Alkohol mehrere Male ausgewaschen. Die alkoholische Lösung hinterließ beim Abdunsten des Alkohols ein gelb gefärbtes Öl von eigenartigem Geruch, den Äthylester. Zur Reinigung wurde er im Vakuum destilliert; er ging bei 12 mm zwischen 108° und 109° über, und war identisch mit dem von Kötz und Michels dargestellten Cyklohexanon-2-carbonester-1.

0,1722 g gaben 0,4016 g CO_2 und 0,1296 g H_2O.

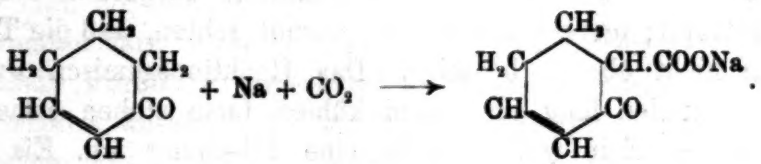
	Berechnet für $C_9H_{14}O_3$:	Gefunden:
C	63,48	63,61 %
H	8,31	8,42 „ .

Einwirkung von CO_2 auf α-β-Cyklohexenon.

Zu 1,65 g Natrium in ca. 50 ccm absolut trocknem Äther wurden 4,8 g Hexenon gegeben und sofort ein sehr kräftiger Kohlensäurestrom eingeleitet, während gleichzeitig der Äther zum schwachen Sieden erhitzt wurde.

War fast alles Natrium verbraucht, so wurde etwas Wasser und Eis hinzugefügt, während der Kohlensäurestrom nicht unterbrochen wurde. War die wäßrige Lösung mit Kohlensäure gesättigt, so wurde sie vom Äther getrennt und noch

einige Male mit Äther durchgeschüttelt, um alles unverbrauchte Hexenon fortzunehmen. Die wäßrige Lösung wurde dann unter Kühlung mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und die in Freiheit gesetzte Säure ausgeäthert. Diese ätherische Lösung wurde mit etwas wäßriger Ammoniaklösung durchgeschüttelt und letztere vom Äther getrennt. Nach genauem Neutralisieren mit verdünnter Salpetersäure wurde das Silbersalz als ein hellgrauer Niederschlag gefällt. Die freie Säure gab mit Eisenchlorid eine violette Färbung; mit etwas Schwefelsäure gekocht, zersetzte sich die Säure in Kohlensäure und Hexenon, so daß die schon erwähnte $\Delta^{2,6}$-Dihydrosalicylsäure nicht entstanden sein konnte. Die Färbung von Eisenchlorid wies aber auf eine Ketonsäure von der Struktur des Acetessigesters hin; so darf man annehmen, daß die erhaltene Säure eine Cyklohexen-3-on-2-carbonsäure-1 oder $\Delta^{1,3}$-Dihydrosalicylsäure war.



0,1008 g Silbersalz gaben 0,0439 g Ag.

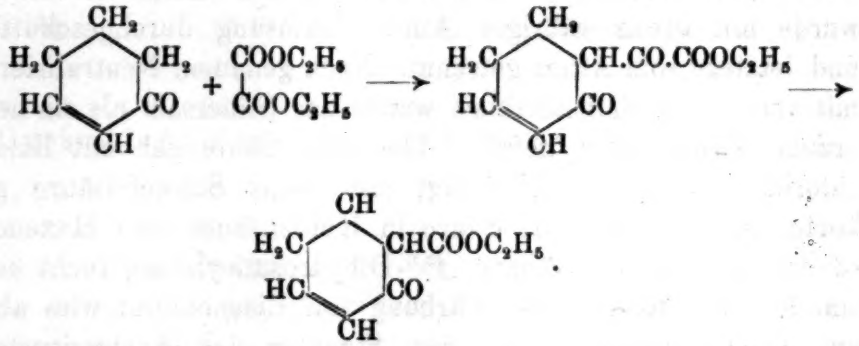
	Berechnet für $C_7H_7O_3Ag$:	Gefunden:
Ag	43,7	43,77 %.

Der Äthylester wurde ebenso dargestellt, wie der Äthylester der Hexanoncarbonsäure. Er stellt ein gelbgefärbtes Öl von würzigen intensivem Geruch vor. Kochpunkt bei 15 mm zwischen 115°—117°.

0,1384 g gaben 0,3270 g CO_2 und 0,0897 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_3$:	Gefunden:
C	64,25	64,44 %
H	7,19	7,25 „ .

Kondensation von α-β-Cyklohexenon mit Oxalester.

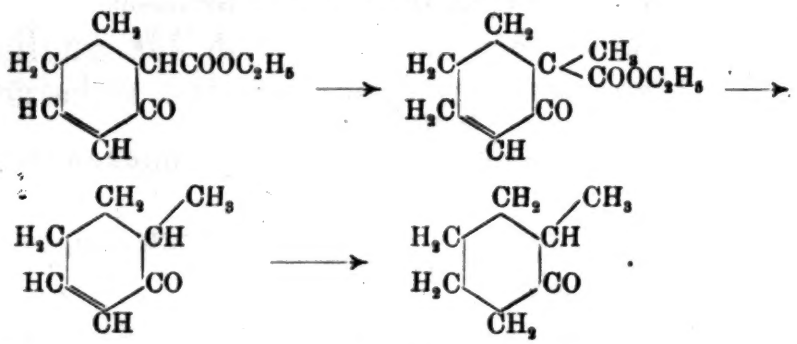


5 g Cyklohexenon-2-on-1 wurden mit 8 g Oxalester vermischt und durch eine Kältemischung auf -12^0 gebracht. In diese Flüssigkeit wurde allmählich abgekühltes Natriumäthylat, das aus 1,23 g Natrium und 15 ccm Äthylalkohol dargestellt worden war, getropft; hierbei mußte man darauf achten, daß die Temperatur nicht über -5^0 stieg. Das Reaktionsgemisch wurde 12—20 Stunden lang an einem kühlen Orte stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde es in eine Mischung von Eis und Wasser, das durch Schwefelsäure stark angesäuert war, gegossen; es schied sich ein gelbes Öl ab, das mit Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Diese ätherische Lösung färbte Eisenchlorid rot. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Kolbenrückstand im Vakuum erhitzt. Bis 100^0 ging Alkohol und unangegriffenes Hexenon über; dann trat die Kohlenoxydabspaltung ein. War diese Abspaltung beendet, so wurde noch einige Zeit lang auf dem Sandbade bis zur völligen Kohlendioxydabspaltung erhitzt. Sodann wurde wieder im Vakuum destilliert. Bei 14 mm und 115^0 ging der Ester über. Eisenchloridlösung wurde blau gefärbt.

0,1862 g gaben 0,4395 g CO_2 und 0,1167 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_3$:	Gefunden:
C	64,25	64,38 %
H	7,19	7,01 „.

Konstitutionsnachweis des gewonnenen Cyklohexen-3-on-2-carbonesters-1.



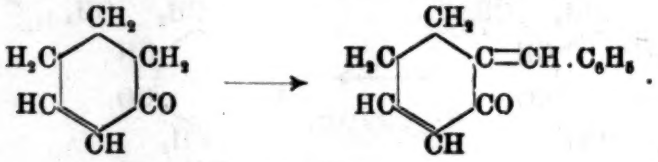
Unter 5 g absolut trocknes Xylol wurden 1,2 g Kalium gebracht und geschmolzen. Jetzt wurden unter ständigem Rühren 5 g des zu untersuchenden Cyklohexenoncarbonesters hinzugefügt. Der Kolbeninhalt erwärmte sich stark, und es entwich Wasserstoff. Man erwärmte noch so lange, bis alles Kalium verschwunden war. Zu dieser gebildeten Kaliumverbindung ließ man 6 g Jodmethyl auf einmal fließen und erwärmte noch 2 Stunden lang schwach. Das erkaltete filtrierte Reaktionsgemisch wurde in angesäuertes Wasser gegossen und diese Flüssigkeit ausgeäthert. Im Vakuum destillierte bei 12 mm zwischen 110°—125° der größte Teil über. In dieser Fraktion befand sich neben der Methylverbindung des Hexenoncarbonesters auch die des Hexanoncarbonesters, die durch Reduktion bei der Darstellung der Kaliumverbindung mit entstanden war. Da aber diese für die weitere Untersuchung nicht mehr schadete, und die geringe Menge der Methylverbindung ein weiteres Reinigen unvorteilhaft erscheinen ließ, so wurde die aufgefangene Fraktion direkt zum Nachweis der Konstitution weiter verarbeitet.

4 g des zuletzt erhaltenen Produktes wurden mit 10 g Kaliumhydroxyd in möglichst konz. methylalkoholischer Lösung 12—16 Stunden lang gekocht. Sodann wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Bei 12 mm und 66° ging ein helles, leicht lösliches Öl über. Auf gewöhnliche Weise mit Natrium in alkalischer Lösung reduziert, gab es eine bei 13 mm und 63° siedende Flüssigkeit, das Methyl-1-cyklohexanol-2, das durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig das bei 165° siedende Methyl-2-cyklohexanon-1 lieferte. Das Oxim schmolz bei 44°.

0,1874 g desselben gaben bei 750 mm Luftdruck und 20° 18,57 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_7H_{13}ON$:	Gefunden:
N	11,02	11,13 %.

Kondensation von Benzaldehyd mit α-β-Cyklohexenon.



Es wurden 5 g Hexenon, 2,7 g Benzaldehyd und 15 bis 20 ccm absoluter Alkohol zusammengebracht und gut abgekühlt. Sodann wurde allmählich eine Lösung von 0,8 g Natrium in 10 ccm Alkohol unter Umschütteln hinzugesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich erst braun, dann rotbraun und erstarrte nach einiger Zeit zu einer gelatinösen, dicken Masse. Nachdem es mehrere Stunden lang sich selbst überlassen war, wurde es mit Wasser versetzt, wodurch die Masse flüssig wurde und sich ein dunkel gefärbtes Öl ausschied. Der Ätherauszug wurde über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das hinterbleibende Öl einer Vakuumdestillation unterworfen. Zuerst wurde der bei 14 mm zwischen 165°—190° übergehende Anteil aufgefangen. Wurde dieser noch einmal destilliert, so ging der größte Teil des dicken, gelben Öles bei 15 mm zwischen 172°—175° über. Trotz starken Abkühlens und längeren Stehens war das Öl nicht zum Erstarren zu bringen.

0,1356 g gaben 0,4219 g CO_2 und 0,0784 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}O$:	Gefunden:
C	84,75	84,86 %
H	6,56	6,47 „.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Göttingen, im September 1909.

Mitteilung aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

Studien über Hydrazoverbindungen;

von

B. Rassow.[1])

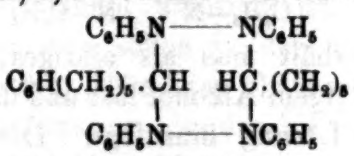
IV. Über Reaktionen des Hydrazobenzols mit aliphatischen Aldehyden und Benzoylchlorid;

von

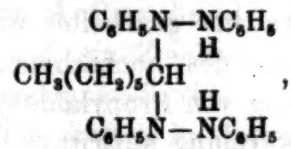
B. Rassow und **O. Baumann.**[2])

Bei den Versuchen, anstelle der von Rassow und Lummerzheim[3]) mit Hydrazobenzol zur Reaktion gebrachten Aldehyde der Ameisensäure und Essigsäure Aldehyde von größerem Molekulargewicht mit Hydrazobenzol zu verketten, haben wir folgende Beobachtungen gemacht:

Aus Önanthol und Hydrazobenzol erhielten wir in heißer alkoholischer Lösung eine Verbindung vomSchmelzpunkt 133°, deren Analysen und Molekulargewichtsbestimmung erwiesen, daß je zwei Moleküle Aldehyd mit zwei Molekülen Hydrazobenzol in Reaktion getreten waren. Hier hatte also ein Ringschluß von vier Atomen Stickstoff und zwei Kohlenstoffatomen stattgefunden, es war 3,6-Dihexyl-1,2,4,5-tetraphenylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin entstanden:



Das Zwischenprodukt der Formel:



[1]) Vgl. dies. Journ. [2] **64**, 131; **65**, 97.

[2]) Siehe auch die Dissertation von Otto Baumann, Leipzig 1902.

[3]) Dies. Journ. [2] **64**, 131.

entsprechend dem Lummerzheimschen Monoformhydrazoin, konnte trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht gefaßt werden. Dagegen gelang es uns, aus Propionaldehyd zwei Verkettungsprodukte zu erhalten, je nach den dabei eingehaltenen Versuchsbedingungen. Gibt man den Aldehyd direkt zu dem Hydrazobenzol hinzu, so tritt ziemlich bedeutende Wärmeentwicklung ein, worauf die ganze Masse nach kurzer Zeit erstarrt. Auf diese Art entsteht in der Hauptsache ein bei 152° schmelzender Körper und nur wenig von einem bei 192°—193° schmelzenden.

Nach den Analysenbefunden erwies sich die Substanz vom Schmelzpunkt 152° als Propylidenbishydrazobenzol,

$$C_{27}H_{28}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5-N-N-C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \quad\; H \\ CH_3.CH_2.CH \\ \quad\quad\;\; | \quad\; H \\ C_6H_5-N-N-C_6H_5 \end{array},$$

während das bei 192°—193° schmelzende Produkt der empirischen Zusammensetzung $C_{15}H_{16}N_2$ entsprach. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunkterhöhungsmethode ergab aber, daß dem Körper das doppelte Molekulargewicht zukommt. Es hat hier also ein Ringschluß von sechs Elementaratomen stattgefunden, indem je zwei Moleküle Aldehyd mit zwei Molekülen Hydrazobenzol unter Wasserabspaltung in Reaktion getreten waren und ein 3,6-Diäthyl-1,2,4,5-tetraphenylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin gebildet hatten:

$$C_{30}H_{32}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5-N\text{———}N-C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\; | \\ C_2H_5-CH \quad HC-C_2H_5 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\; | \\ C_6H_5-N\text{———}N-C_6H_5 \end{array}.$$

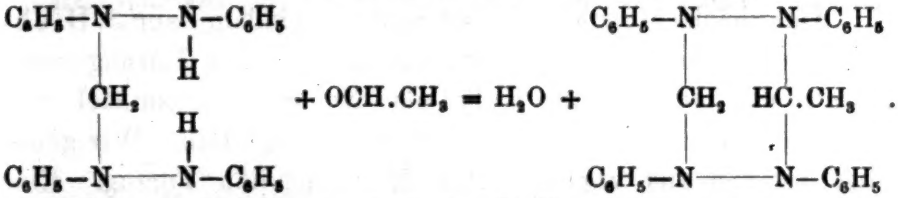
Dieses Produkt erhält man als einziges, wenn man das Hydrazobenzol in 90%igem Alkohol löst und dann den Aldehyd zu der noch heißen Lösung hinzufügt. Die Bildung dieser beiden Körper hing also wie beim Fonmaldehyd[1]) nur von der Temperatur ab, bei welcher gearbeitet wurde. Hieraus erklärt sich die geringe Menge des hochschmelzenden Produktes bei der direkten Einwirkung von Propylaldehyd auf Hydrazobenzol, bei der ja starke Erwärmung auftritt.

Sodann versuchten wir, durch Einwirkung von Isobutyl-

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 131.

aldehyd und gewöhnlichem Valeraldehyd ähnliche Körper zu erhalten. Diese Versuche verliefen indessen trotz aller Variationen durchweg resultatlos, indem stets nur durch Azobenzol verunreinigtes Hydrazobenzol wiedergewonnen wurde.

Im Anschluß an diese Untersuchungen versuchten wir, das von **Rassow** und **Lummerzheim** beschriebene Methenbishydrazobenzol mit Acetaldehyd zu verketten, um so zu einem unsymmetrisch substituierten 1,2,4,5-Tetraphenylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin zu gelangen, welches an einem der Ringkohlenstoffatome statt eines Wasserstoffatomes eine Methylpruppe enthielte. Diese Reaktion sollte sich nach folgender Gleichung vollziehen:



Trotz mehrfach abgeänderter Bedingungen gelang es aber nicht, diese Reaktion zu verwirklichen.

Es wurde ferner auch das Chloral in den Kreis der Untersuchungen gezogen, um festzustellen, wie sich ein stark negativ substituierter Aldehyd gegen eine Hydrazoverbindung verhielt. Das Resultat unserer Versuche war aber sehr eigentümlich. Es entstand dabei ein äußerst schwer schmelzender Körper, welcher sowohl Chlor als auch Stickstoff enthält, ein Beweis, daß beide Substanzen miteinander in Reaktion getreten waren. Leider war es unmöglich, das entstandene Produkt kristallinisch zu erhalten, da es in allen angewandten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Methylalkohol unlöslich ist. Aus Methylalkohol, worin der Körper sich schon in der Kälte sehr leicht löst, konnte er nur durch vollständiges Eindampfen wieder gewonnen werden. Die Verbrennungen des durch Extrahieren mit Alkohol gereinigten Rohproduktes führten zu keinem befriedigenden Resultat. Bei längerem Aufbewahren im Exsikkator tritt der Geruch nach Isonitril auf, ein Zeichen dafür, daß sogar unter diesen Umständen Zersetzung eintritt.

Es ist uns schließlich, bereits im Jahre 1902, gelungen, das Monobenzoylhydrazobenzol, $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NHC_6H_5$, herzustellen. Bei den dazu führenden Versuchen hatten wir im Auge, daß das Hydrazobenzol sich bei höherer Temperatur leicht

zu einem Gemisch von Azobenzol und Anilin umlagert, daß es sich leicht zu Azobenzol oxydiert, besonders in alkalisch reagierender Lösung, und daß es durch Mineralsäuren fast momentan zur Biphenylderivaten umgelagert wird. Wir wählten daher Äther als Lösungsmittel und das darin vollständig unlösliche Magnesiumoxyd als Neutralisationsmittel für den bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydrazobenzol frei werdenden Chlorwasserstoff. Trotz ihrer Unlöslichkeit erfüllt die gebrannte Magnesia wegen ihrer äußerst feinen Verteilung diesen Zweck ausgezeichnet, wenn sie in einigem Überschuß angewendet wird.[1])

Das gleiche Monobenzoylhydrazobenzol haben dann J. Biehringer und A. Busch[2]) in kalter alkoholischer Lösung unter Zusatz von gelöschtem Kalk als Neutralisationsmittel und P. Freundler[3]) mit Hilfe von Pyridin dargestellt. Wir geben aber der von uns angewendeten Mischung den Vorzug. Eine weitergehende Benzoylierung ist uns trotz aller Bemühungen nicht gelungen, und da sich auch das von anderen Autoren beschriebene „Dibenzoylhydrazobenzol" als Benzanilid herausgestellt hat, dürfte in Übereinstimmung mit den Ausführungen von C. A. Bischoff eine solche Verbindung nicht existieren.[4])

Experimentelles.

1. Hydrazobenzol und Önanthol.

Man löst 5 g Hydrazobenzol in 10 g Alkohol von 90% und fügt zu der noch heißen Lösung 3,5 g Önanthol; nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung kleiner gelblichweißer Kristalle, welche den Schmelzp. 128°—131° zeigten. Wir kristallisierten sie anfangs aus absolutem Alkohol um, als wir aber dabei stets infolge der Einwirkung des Alkohols eine nicht unbedeutende Bildung von Azobenzol bemerkten und daher

---

[1]) Über die vielseitige Verwendbarkeit dieser Reaktionsbedingungen werde ich demnächst berichten. Rassow.

[2]) Ber. 36, 137 (1903).

[3]) Compt. rend. 136, 1553 (1903).

[4]) Es existiert auch nur ein Monomethylhydrazobenzol,

$$C_6H_5.N(CH_3).NH.C_6H_5,$$

aber keine Dimethylverbindung. Rassow.

ziemlich erhebliche Verluste an Ausbeute hatten, verwendeten wir mit bestem Erfolg kaltes Aceton als Lösungsmittel und fällten die Substanz mit Wasser aus. So bekommt man farblose Täfelchen vom Schmelzp. 133°.

Beim Einengen der Mutterlaugen schieden sich noch mehr Kristalle ab, die aber durch Azobenzol mehr oder weniger stark verunreinigt waren; ein zweites Produkt der Einwirkung konnte nicht gefaßt werden.

Die Analysenergebnisse waren folgende:

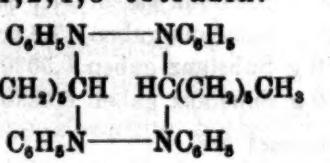
I. 0,2127 g Substanz ergaben 0,6323 g CO_2 und 0,1693 g H_2O.
II. 0,2053 g Substanz ergaben 0,6102 g CO_2 und 0,1585 g H_2O.
III. Substanz mit trockenem Kaliumbichromat verbrannt: 0,1222 g Substanz ergaben 0,3643 g CO_2 und 0,0976 g H_2O.
IV. 0,2264 g Substanz gaben 19,9 ccm N bei 16,5° und 760 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{24}N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 81,43	81,07	81,06	81,30	— %
H = 8,57	8,84	8,30	8,37	— „
N = 10,00	—	—	—	10,29 „.
100,00				

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunkterhöhungsmethode in Äther als Lösungsmittel ergab:

	I.	II.	III.
Menge des Lösungsmittels	14,3038 g	14,3038 g	14,3038 g
Menge der Substanz	0,3625 g	0,6321 g	0,7863 g
Erhöhung des Siedepunktes	0,095°	0,170°	0,210°
Gefundenes Molekulargewicht	537	548	552

Aus diesen Zahlen ergibt sich mit Sicherheit das Molekulargewicht 560. Es liegt also hier das 3,6-Dihexyl-1,2,4,5-tetraphenylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin:



$C_{38}H_{48}N_4 = CH_3(CH_2)_5CH\ HC(CH_2)_5CH_3$

vor.

Beim Erwärmen mit Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff sowie beim Lösen in geschmolzenem Phenol zersetzt sich die Substanz. Sie kristallisiert in farblosen quadratisch begrenzten Täfelchen vom Schmelzp. 133°. Sie ist in der Kälte sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Essigester und Ligroïn; beim Erwärmen löst sie sich unter teilweiser Zersetzung in

Äthyl- und Methylalkohol und ist unlöslich in Wasser. Rein und trocken ist das Tetrazin ziemlich beständig, in Lösung und besonders beim Erwärmen wird es leicht aufgespalten.

2. Hydrazobenzol und Propionaldehyd.

5 g Hydrazobenzol wurden mit 1,8 g Propylaldehyd (1 Mol.:1 Mol.) versetzt, wobei sich die Masse ziemlich stark erwärmte und nach längerem Stehen vollständig erstarrte, so daß das bei der Reaktion entstandene Wasser abgegossen werden konnte. Die Reaktionsmasse wurde nun möglichst fein gepulvert und mit Aceton bei Zimmertemperatur so lange ausgeschüttelt, bis der Schmelzpunkt des Rückstandes die Temperatur 152° zeigte.

Aus den Mutterlaugen der einzelnen Fraktionen erhält man durch Zusatz von Wasser Kristalle von verschiedenem Schmelzpunkt, die sich aber durch wiederholtes Lösen in kaltem Aceton und Fällen mit Wasser auf den konstanten Schmelzpunkt von 193° bringen lassen. Das letztere Produkt erhält man nur in geringer Ausbeute.

Der in Aceton unlösliche Rückstand ließ sich durch kein anderes Lösungsmittel zur Kristallisation bringen, da die Substanz schon bei gelindem Erwärmen sich äußerst leicht zersetzt und auch bei längerem Stehen an der Luft sich unter Bildung von Azobenzol oxydiert.

Die Elementaranalyse des bei 152° schmelzenden Körpers ergab folgende Werte:

I. 0,1988 g Substanz gaben 27,7 ccm N bei 12,5° und 743 mm.
II. 0,2320 g Substanz gaben 27,8 ccm N bei 14,6° und 743 mm.
III. 0,1730 g Substanz gaben 0,5030 g CO_2 und 0,1070 g H_2O.
IV. 0,1830 g Substanz gaben 0,5330 g CO_2 und 0,1170 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{28}N_4$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 79,41		—	—	79,80	79,44 %
H = 6,86		—	—	6,87	7,10 „
N = 13,72		13,81	13,82	—	— „.
	99,99				

Nach den Ergebnissen der Analyse hatten sich also zwei Mol. Hydrazobenzol mit einem Mol. Propylaldehyd zu Propylidenbishydrazobenzol der Formel

$$C_6H_5-N-NH.C_6H$$
$$CH_3.CH_2.CH$$
$$C_6H_5-N-NH.C_6H_5$$

vereinigt.

Wir lösten sodann 2 g Hydrazobenzol in 10 g 90%igem Alkohol und gaben zu der noch heißen Lösung 2 g Propionylaldehyd hinzu, wobei das beim Abkühlen des Alkohols zum Teil ausgeschiedene Hydrazobenzol wieder in Lösung ging. Nach 48 Stunden hatten sich schwach gelb gefärbte Kristalle vom Schmelzp. 170° abgeschieden; der Schmelzpunkt stieg bei öfterem Lösen der Substanz in kaltem Aceton und Fällen mit Wasser schließlich bis auf 193°. Das oben beschriebene Produkt vom Schmelzp. 152° war hierbei nicht entstanden.

Die Analyse des bei 193° schmelzenden Körpers ergab folgende Resultate:

I. 0,1563 g Substanz gaben 17,0 ccm N bei 16° und 763 mm.
II. 0,1865 g Substanz gaben 20,4 ccm N bei 15° und 739,5 mm.
III. 0,1524 g Substanz gaben 0,4489 g CO_2 und 0,1024 g H_2O.
IV. 0,1184 g Substanz gaben 0,3490 g CO_2 und 0,0772 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 80,36	—	—	80,33	80,39 %
H = 7,14	—	—	7,46	7,25 „
N = 12,50	12,72	12,52	—	— „.

Die Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Benzol zeigte, daß die Verbindung 3,6-Diäthyl-1,2,4,5-hexahydro-1,2,4,5-tetrazin ist (s. S. 514). Der Körper kristallisiert aus Alkohol in feinen Nädelchen und ist in hydroxylfreien organischen Mitteln leicht löslich; trocken aufbewahrt ist er beständig.

3. Hydrazobenzol und Isobutyraldehyd.

Trotz immer wieder abgeänderter Versuchsbedingungen ließ sich weder in Lösung noch durch direktes Verschmelzen der beiden Komponenten eine Reaktion herbeiführen.

4. Hydrazobenzol und Valeraldehyd.

Der Aldehyd löst zwar die Hydrazoverbindung auf; bei niederer Temperatur tritt aber keine Umsetzung ein, und bei längerem Stehen oder Erwärmen auf 120° findet nur die Bildung von Azobenzol statt.

5. Benzoylierung des Hydrazobenzols.

10 g Hydrazobenzol wurden in ätherischer Lösung mit 15 g Benzoylchlorid (1 Mol.:2 Mol.) und 5 g Magnesiumoxyd einige

Zeit lang gekocht. Der Äther wurde dann abdestilliert und der Rückstand mit Benzin (zwischen 110° und 130° siedend) extrahiert; die beim Erkalten sich ausscheidenden Kristalle vom Schmelzp. 116°—134° wurden durch öfteres Umkristallisieren aus Benzin auf den Schmelzp. 136° gebracht. Die Ausbeute betrug ungefähr 80% der Theorie.

Die Verbrennungen des Körpers ergaben die Resultate:

I. 0,2290 g Substanz gaben 0,6640 g CO_2 und 0,1215 g H_2O.
II. 0,2050 g Substanz gaben 0,5950 g CO_2 und 0,1035 g H_2O.
III. 0,2210 g Substanz gaben 19,3 ccm N bei 24° und 758 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
C = 79,17		79,08	79,15	— %
H = 5,56		5,89	5,61	— „
N = 9,72		—	—	9,87 „
O = 5,55		—	—	— „.
	100,00			

Das Monobenzoylhydrazobenzol von der Formel: $C_6H_5.N(CO.C_6H_5)NH.C_6H_5$ kristallisiert in rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 136°; es löst sich bei Zimmertemperatur in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Äther und Essigester, in der Wärme ist es löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Durch Erhitzen mit Natronlauge wird es ziemlich leicht in Benzoësäure und Hydrazobenzol gespalten.

Die Einführung eines zweiten Benzoylrestes in das Hydrazobenzol gelang trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht.

Zur Darstellung von Goldhydrosolen;

von

C. Thomae.

Die Vorschrift zur Gewinnung eines hochroten Goldhydrosols aus Goldchlorid, Kaliumcarbonat und Formaldehyd, die R. Zsigmondy gegeben hat, ist stets zu befolgen, wo es sich darum handelt, ein den höchsten Anforderungen entsprechendes und jahrelang haltbares Präparat darzustellen.

Da aber in vielen Laboratorien ein Kühler mit Silberrohr — durch den gemäß genannter Vorschrift das gewöhnlich destillierte Wasser zur Befreiung von Kolloidspuren nochmals destilliert werden soll — nicht vorhanden ist und man annehmen könnte, das gewöhnliche destillierte Wasser sei in der Regel nicht für den gedachten Zweck brauchbar, — dürfte es nicht unangebracht sein, die Gewinnung des Kolloides auch im destillierten Wasser des Handels vorzuschlagen und damit selbst die nur bescheiden eingerichteten Laboratorien in den

Stand zu setzen, das Goldhydrosol nach dem Formaldehydverfahren darzustellen. Bei der Wichtigkeit des hochroten Goldsols, dessen planmäßige Gewinnung und Untersuchung für den Ausbau und die systematische Erforschung der Kolloidchemie von fundamentaler Bedeutung waren, dürfte ein solcher Versuch sich ohne weiteres rechtfertigen.

Im Verlauf der Untersuchungen, bei denen die Substanzen — in gewöhnlichem destillierten Wasser gelöst — mit der notwendigen Menge Wasser in den von R. Zsigmondy angegebenen Menge- und Verdünnungsverhältnissen zusammengebracht wurden, stellte sich heraus, daß nicht nur verschiedene Proben Wasser sich verschieden verhalten können, sondern auch mit ein- und demselben Wasser nicht immer die gleichen Resultate zu erhalten waren.

Die Verschiedenheit in letzterer Hinsicht war in der Art des Zusatzes der Formaldehydlösung begründet, denn nur bei ganz allmählicher und anfänglich vorsichtiger Zugabe dieses Reduktionsmittels war der Erfolg sicher.

Gemäß der von R. Zsigmondy gegebenen Vorschrift[1]) wurde das Wasser zum Kochen erhitzt und während des Erwärmens zuerst die Goldchlorid- und dann die Kaliumcarbonatlösung zugegeben. Sobald die Mischung in lebhaftes Kochen geraten war, wurde der Kolbenhals mit einem Tuch umwickelt und in Bereitschaft zum Umschwenken mit der einen Hand erfaßt; dann wurde mit der anderen ein Tropfen der Formaldehydlösung zugegeben und der Kolbeninhalt unverzüglich in stark und stetig kreisende Bewegung versetzt.

Entstand durch den Formaldehydzusatz sofort eine Goldausscheidung, so waren die Kolloidkeime, auf deren Anlage es bei diesem Versuche besonders ankommt, nicht richtig gebildet und mußten wieder zerstört werden. Dies gelang in den mir vorgekommenen Fällen durch kurzes Kochen der Mischung, worauf die Kolloidbildung, wie zuvor, wieder versucht wurde. — Meistens entstand jedoch bei dem Zusatz des ersten Tropfen der Formaldehydlösung kein Niederschlag und zur Reduktion des Goldchlorids waren mehrere Tropfen des Reduktionsmittels nötig. Die richtige Anlage der Kolloidkeime ließ sich daran erkennen, daß die Flüssigkeit sich zuerst blau und dann unter schnellem Umschlag tiefrot färbte. — Schied sich hierbei eine Spur Gold, das sich spiegelnd an die Gefäßwandung festsetzte, ab, so hatte dies nichts zu bedeuten; nur mußte das Wachsen der Abscheidung durch andauerndes Umschwenken der Flüssigkeit hintangehalten werden.

[1]) 120 ccm Wasser,
2,5 „ Goldchloridlösung (1 g krist. Substanz: 167),
3,2 „ Kaliumcarbonatlösung (2,5 : 100),
5,0 „ Formaldehydlösung (3 g käufl. [etwa 36 %] Formol : 100).

Nach beendigtem Prozeß wurde das Sol, um es mit den am Gefäß haftenden Spuren Gold nicht in Berührung zu lassen, in einen anderen Kolben gegossen. Es besaß im durchfallenden Licht eine dunkelrote, klare Farbe, im auffallenden einen geringen Schleier.

War das Reduktionsmittel zu schnell oder in großen Portionen zugesetzt worden, so zeigte sich erhebliche Schleierung oder sogar starke Trübung. Am schönsten fiel das Sol — ebenso wie bei der Verwendung von Silberkühler-Wasser — beim Arbeiten im Jenaer Geräteglas aus; in gewöhnlichem Glas dargestellt, war es violettstichiger.

Auch die Form des Gefäßes war nicht gleichgültig; am geeignetsten erwiesen sich Stehkolben; Erlenmeyerkolben waren ungeeignet, weil infolge ihres flachen Bodens — sie dürfen des Umschüttelns wegen nicht zu sehr gefüllt sein — die Flüssigkeitsschicht gegenüber dem einfallenden Formoltropfen zu wenig tief und zu breit ist und im Stehkolben sich leichter eine stetig kreisende Bewegung der Flüssigkeit erzielen läßt.

Erforderte bei der Verwendung von gewöhnlichem destillierten Wasser die Darstellung des Goldkolloids nach der Formaldehydmethode die Einhaltung gewisser Kautelen, so ließ sich in demselben Wasser — was mir bereits im vorigen Jahr durch Herrn Zsigmondy bekannt wurde und ich nur bestätige — das Goldsol mittels ätherischer Phosphorlösung ohne Schwierigkeit gewinnen.[1])

Wenn auch die Haltbarkeit der beiden hier in Frage kommenden Sole nicht an diejenige der mit Silberkühler-Wasser gewonnenen heranreicht, so sind die ersteren — auch beim Kochen — noch so beständig, daß sie meines Erachtens den Zwecken des allgemeinen Praktikantenunterrichts genügen[2]): es enthielt z. B. ein solches nach dem Formaldehydverfahren gewonnenes und vier Monate aufbewahrtes Sol trotz einer im Laufe der Zeit erfolgten teilweisen Abscheidung des Goldes noch eine verhältnismäßig reichliche Menge Kolloid. — An den betreffenden Präparaten kann der Praktikant sehr gut die Eigenschaften des Goldkolloids (z. B. Empfindlichkeit gegen viele Elektrolyte, Verhalten gegen Schutzkolloide usw.) kennen lernen.

Zur längeren Aufbewahrung der mit gewöhnlichem destillierten Wasser und — worauf ausdrücklich hingewiesen sei — ohne Zusatz von Schutzkolloid hergestellten Goldhydrosole verwende man nur Jenaer Glas; einzelne Proben hebe man getrennt auf, da bei der Mischung ihre Haltbarkeit zurückgeht.

Marburg a. L. den 4. November 1909.

---

[1]) Selbstverständlich ist auch hier das mit Silberkühler-Wasser gewonnene Sol das die höchsten Forderungen erfüllende.

[2]) Zur Bestimmung der als Maßstab für die Schutzwirkung der verschiedenen Kolloide dienenden Zsigmondyschen Goldzahl stelle man sich ein Sol nach der Originalvorschrift (mit Silberkühler-Wasser) her.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

97. 1. Mitteilung über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren;

von

Ernst Mohr.

Über das Lacton der Acetylanthranoylanthranilsäure und der Acetylanthranilsäure (Acetylanthranil);

bearbeitet in Gemeinschaft mit **Fr. Köhler.**[1])

Theoretischer Teil.

Bei den vor kurzem beschriebenen Versuchen über die Hofmannsche Reaktion mußte öfters die Anthranoylanthranilsäure, $NH_2.C_6H_4.CO—NH.C_6H_4.CO_2H$, mittels ihres Acetylderivates, $CH_3.CO—NH.C_6H_4.CO—NH.C_6H_4.CO_2H$, identifiziert werden.[2]) Zu diesem Zweck muß nach der Vorschrift von Anschütz, Schmidt und Greiffenberg[3]) 0,5 g Säure (1 Mol.) mit 0,2 g Essigsäureanhydrid (1 Mol.) kurze Zeit auf 100° erwärmt werden. Da diese relativ kleine Essigsäureanhydridmenge von der Anthranoylanthranilsäure völlig aufgesaugt wird, war zu befürchten, daß die Umsetzung unvollständig bleiben könnte[4]); daher wurde bei einigen Versuchen Anthranoylanthranilsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erwärmt. Zu unserer Überraschung entstand hierbei nicht Acetylanthranoylanthranilsäure (Schmelzp. 225°), sondern ein in kalter, verdünnter Natronlauge unlösliches Produkt vom Schmelzp. 211°, welches 1 Mol. Wasser weniger enthält, als Acetylanthranoylanthranilsäure:

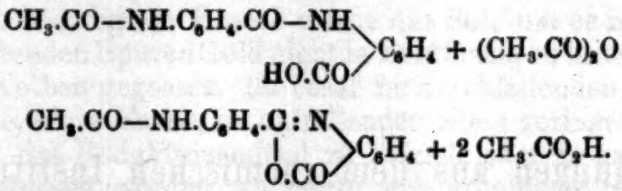
---

[1]) Vorläufige Mitteilung: Ernst Mohr und Fr. Köhler, Ber. 40, 997 (1907); vergl. ferner: Fr. Köhler, Dissertation, Heidelberg 1907.

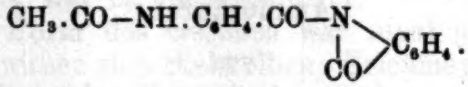
[2]) Dies Journ. [2] 79, 323 (1909); 80, 30 (1909).

[3]) Anschütz, Schmidt u. Greiffenberg, Ber. 35, 3479 (1902).

[4]) Diese Befürchtung erwies sich als grundlos.

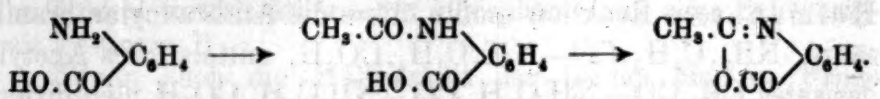


Auch eine lactamähnliche Konstitutionsformel, welche später besprochen wird, kommt für dieses Reaktionsprodukt in Betracht:

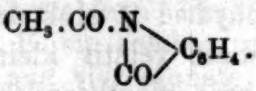


Die Bildung dieser Substanz, die als das Lacton der Acetylanthranoylanthranilsäure bezeichnet werden möge (näheres über die Nomenklatur s. u.), ist eins der besten Mittel zur Identifizierung der Anthranoylanthranilsäure.

Genau denselben Reaktionsverlauf beobachtet man, wenn man 1 Mol. Anthranilsäure mit mindestens 2 Mol. Essigsäureanhydrid, oder 1 Mol. Acetylanthranilsäure mit mindestens 1 Mol. Essigsäureanhydrid erhitzt[1]):

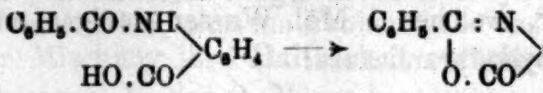


Auch für dieses Reaktionsprodukt, das sog. Acetylanthranil, kommt noch eine Lactamformel in Betracht:



Der Einfachheit halber soll hier zunächst für alle diese Substanzen nur die Lactonformel benutzt werden; Begründung s. u.

Wie aus Acetylanthranilsäure Acetylanthranil entsteht, entsteht aus Benzoylanthranilsäure unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel (konzentrierte Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid) das sog. Benzoylanthranil[2]):



---

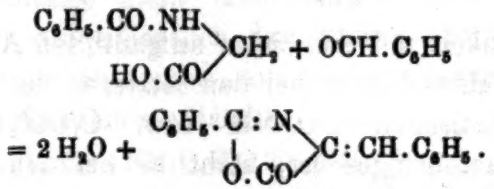
[1]) Anschütz u. Schmidt, Ber. 35, 3473 (1902); vgl. ferner die Angaben im experimentellen Teil.

[2]) Angeli u. Angelico, Gaz. chim. 30, II, 268—283; Heller u. Fiesselmann, Ann. Chem. 324, 134 (1902).

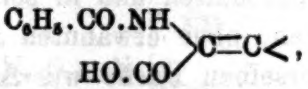
Ferner hat Schroeter[1]) gezeigt, daß Anthranoylanthranilsäure beim Erwärmen mit Thionylchlorid 1 Mol. Wasser abspaltet unter Bildung eines zitronengelb gefärbten Lactons:

Schroeters Vermutung (a. a. O.; S. 1615), daß dieses Lacton (II)[2]) durch Acetylierung in das obenerwähnte Lacton der Acetylanthranoylanthranilsäure (IV) übergehe, haben wir bestätigen können.

Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, daß offenbar alle derartig gebauten Acylderivate der Anthranilsäure leicht 1 Mol. Wasser abspalten. Dieser Wasserabspaltung sind auch manche benzoylierte α-Aminosäuren der aliphatischen Reihe fähig. Das älteste Beispiel dieser Art ist das lactonähnliche Anhydrid der Benzalhippursäure[3]), welches aus Hippursäure, Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 100° entsteht:



Erlenmeyer hat diese Lactonbildung nur bei Säuren mit der ungesättigten Atomgruppe:



aber nicht beim Benzoylphenylalanin (Benzylhippursäure):

und ähnlichen gesättigten Säuren[4]) auffinden können. In Gemeinschaft mit den Herren Geis und Stroschein habe ich

---

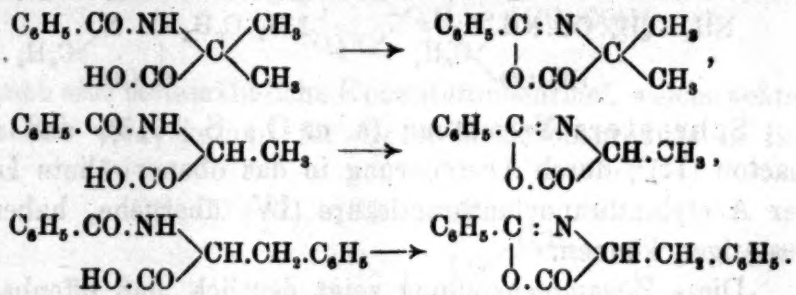
[1]) Schroeter, Ber. 40, 1613 (1907).

[2]) Die hinter den Substanznamen stehenden römischen Ziffern verweisen auf die Formeln in der schematischen Übersicht auf S. 527.

[3]) Erlenmeyer jun., Ann. Chem. 275, 3 (1893); 307, 70 (1899); Ber. 33, 2040 (1900).

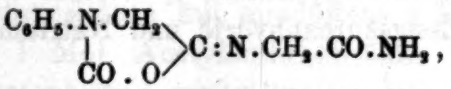
[4]) Erlenmeyer jun., Ann. Chem. 275, 7 (1893); 307, 76 (1899).

jedoch gefunden, daß bei etwas abgeänderter Versuchsausführung auch Benzoyl-α-aminoisobuttersäure[1]), Benzoylalanin[2]) und Benzoylphenylalanin[2]) sehr reaktionsfähige Lactone liefern:



Diese aliphatischen Benzoylaminosäurelactone sollen in späteren Mitteilungen besprochen werden.

Einige von Leuchs[3]) und seinen Mitarbeitern dargestellte Lactone, z. B. das N-Phenylglycylglycinamid-N-carbonsäurelacton,



haben Ähnlichkeit mit den bisher aufgezählten Acylaminosäurelactonen. Während aber bei den letzteren das Stickstoffatom der charakteristischen -CO.NH- bzw. -C(OH):N-Gruppe ein Glied des Lactonringes ist, steht es bei den Leuchsschen Lactonen nicht im Lactonring, sondern in der „Seitenkette".

Das Lacton der Acetylanthranoylanthranilsäure ähnelt in seinen Eigenschaften und in seinem Verhalten natürlich sehr den anderen, oben erwähnten Lactonen. Es bildet Nadeln etwa von derselben Farbe wie Acetyl- oder Benzoylanthranilsäurelacton (weiß mit sehr schwachem Stich ins Gelbliche). Diese Lactone stehen also hinsichtlich ihrer Farbe zwischen den zitronengelben Lactonen der Anthranoylanthranilsäure und Benzalhippursäure[4]) und den vollkommen farblosen Lactonen der Benzoyl-α-aminoisobuttersäure und des Benzoylalanins.

---

[1]) Mohr u. Geis, Ber. **41**, 798 (1908); Geis, Dissertation, Heidelberg 1909.

[2]) Mohr u. Stroschein, Ber. **42**, 2521 (1909).

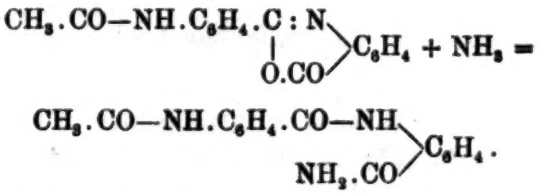
[3]) Leuchs und Manasse, Ber. **40**, 3245 (1907); Leuchs und La Forge, Ber. **41**, 2586 (1908).

[4]) Vgl. hierzu Erlenmeyer jun., Ann. Chem. **337**, 270—271 (1904).

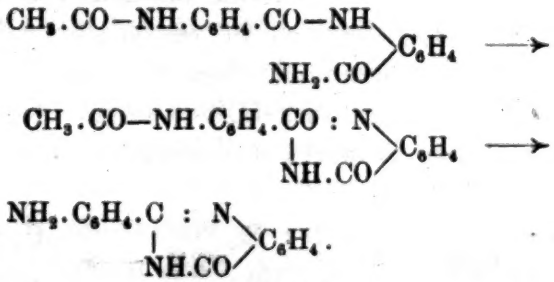
Hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens stehen die hier zu besprechenden Lactone etwa in der Mitte zwischen Säureanhydriden und Lactonen.

Beim Erwärmen mit Natronlauge geht das Acetylanthranoylanthranilsäurelacton langsam in Lösung (zunächst wahrscheinlich unter Bildung des acetylanthranoylanthranilsauren Natriums); bei längerem Kochen der natronalkalischen Lösung erfolgt tiefgehende Spaltung unter Bildung von Anthranilsäure.

Mit Ammoniak setzt sich das Acetylanthranoylanthranilsäurelacton sehr glatt zum Amid der Acetylanthranoylanthranilsäure um:



Dieses Amid spaltet unter dem Einfluß kochender, verdünnter Natronlauge nicht Ammoniak, sondern Wasser ab, indem zunächst wahrscheinlich das cyklische Imid der Acetylanthranoylanthranilsäure und aus diesem sekundär das der Anthranoylanthranilsäure entsteht:

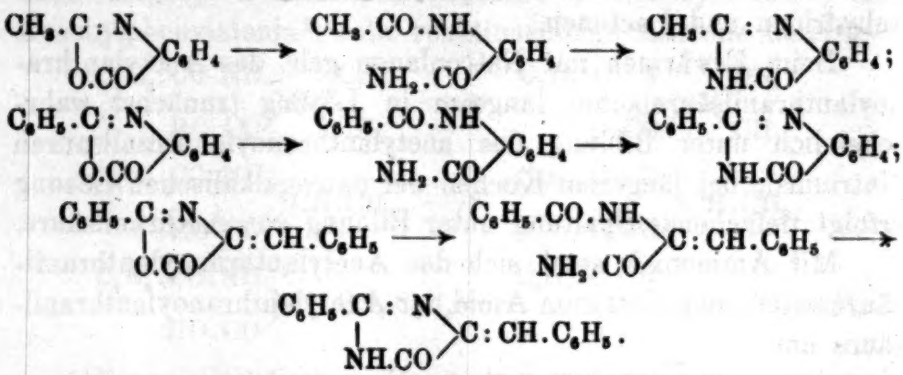


Wie sehr das Amid zur Wasserabspaltung neigt, zeigt folgende Beobachtung recht deutlich: kocht man bei der Darstellung des Amids das letztere in der alkoholisch-ammoniakalischen Suspension einige Stunden länger als nötig, so enthält das Rohprodukt etwas Acetylanthranoylanthranilsäureimid (VI).

Hinsichtlich dieser Amid- und Imidbildung ist das Lacton der Acetylanthranoylanthranilsäure (IV, V, VI, VII) das Analogon der Lactone der Acetyl-[1]) und Benzoyl-anthranil-

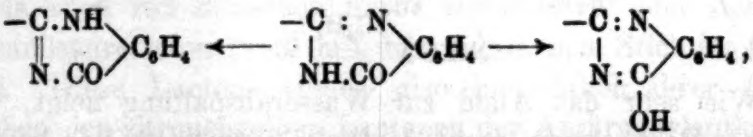
[1]) Weddige, dies. Journ. [2] 31, 124 (1885); 36, 142 (1887); Anschütz, Schmidt u. Greiffenberg, Ber. 35, 3481 (1902).

säure [1]) und der Benzalhippursäure [2]), welche in genau derselben Reaktionsfolge folgende Derivate liefern:



Diese Umsetzungen sind offenbar typisch für diese Klasse von Lactonen.

Das Imid der Anthranoylanthranilsäure (VII) kann mittels Essigsäureanhydrids sehr leicht acetyliert werden; hierbei tritt die Acetylgruppe zweifellos an die Amido-, und nicht an die Imidogruppe, d. h. es entsteht das Imid der Acetylanthranoylanthranilsäure (VI), welches wahrscheinlich als Zwischenprodukt zwischen dem Amid der Acetylanthranoylanthranilsäure (V) und dem Imid der Anthranoylanthranilsäure (VII) angenommen werden muß. Beide Imide sind ähnlich wie ihre Analoga schwache Säuren, die sich in verdünnter Alkalilauge und auch in wässerigem Ammoniak lösen und aus diesen Lösungen durch Essigsäure wieder ausgefällt werden. Für den Heterocyklus dieser Imide kommen drei einander sehr nahestehende Formeln in Frage:



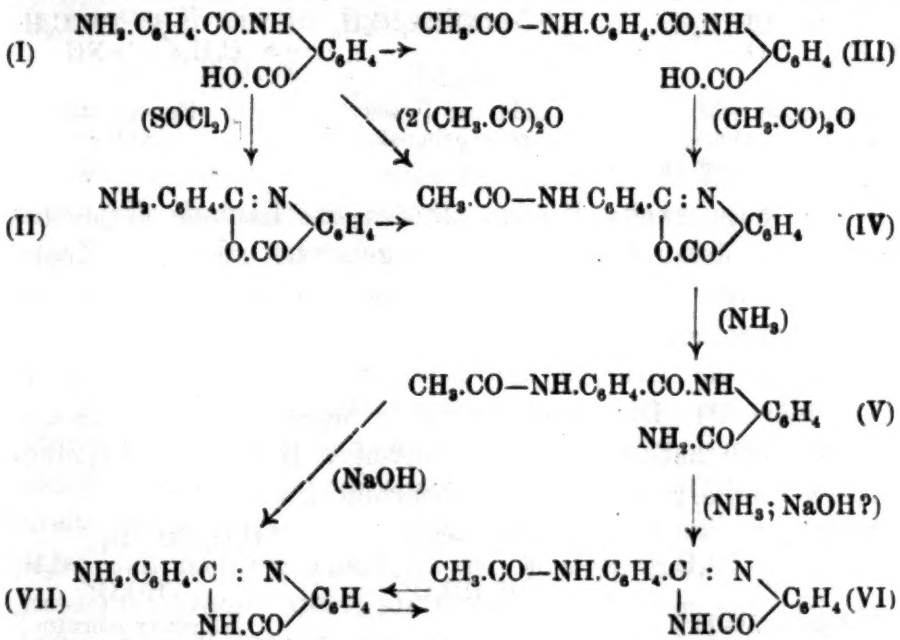
zwischen denen zunächst keine Entscheidung getroffen werden soll. Beide Imide sind aber auch schwache Basen. Bei dem Imid der Anthranoylanthranilsäure (VII) ist diese Eigenschaft selbstverständlich; denn dieses Imid enthält eine Amidogruppe. Aber auch das acetylierte Imid (VI) löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, hat also basische Eigenschaften, ebenso

[1]) Körner, dies. Journ. [2] 36, 155 (1887); Anschütz, Schmidt u. Greiffenberg, Ber. 35, 3484 (1902).

[2]) Erlenmeyer jun., Ber. 33, 2036 (1900).

wie die cyklischen Imide der Acetyl-[1]) und Benzoylanthranilsäure.[2]) In kalter, verdünnter Essigsäure sind beide Imide unlöslich.

Zur Erleichterung der Übersicht über die hier erwähnten Derivate der Anthranoylanthranilsäure diene folgende Übersicht:



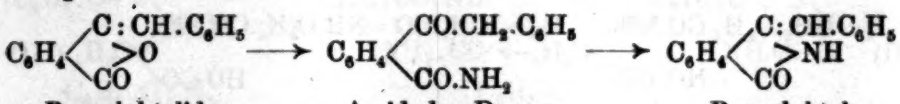
Hans Meyer hat gezeigt[3]), daß man die Lactone nach ihrem Verhalten gegen Ammoniak in zwei Klassen teilen kann. Die Lactone der einen Art geben mit Ammoniak, sofern sie sich überhaupt mit Ammoniak umsetzen, Oxysäureamide, in denen das Ammoniak nur sehr lose gebunden ist; beim Erhitzen dieser Oxysäureamide auf höhere Temperatur, oder beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien wird Ammoniak leicht und glatt wieder abgespalten. Ein einfach gebautes Lacton dieser Klasse ist das γ-Valerolacton:

In diese Klasse gehören alle Lactone derjenigen Oxysäuren, deren alkoholisches Hydroxyl primär, sekundär oder phenolähnlich gebunden ist.

---

[1]) Niementowski, Ber. 29, 1360 (1896).
[2]) Körner, dies. Journ. [2] 36, 155 (1887).
[3]) Hans Meyer, Monatshefte 20, 731 (1899).

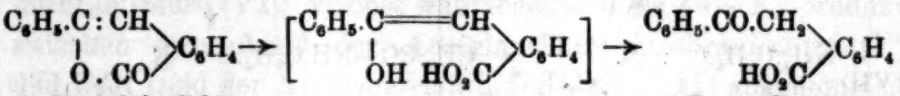
Die Lactone der zweiten Art liefern mit Ammoniak Oxysäureamide, welche unter dem Einflusse kochender, verdünnter Natronlauge nicht unter Ammoniakabspaltung verseift werden, sondern Wasserabspaltung erleiden und Lactame (Imide) liefern; Beispiel:



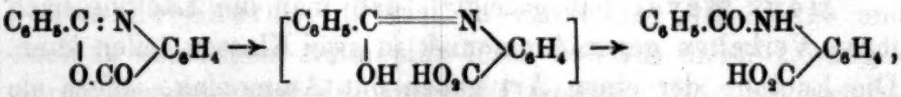
Benzalphtalid, Lacton der Desoxybenzoïncarbonsäure — Amid der Desoxybenzoïncarbonsäure — Benzalphtalimidin.

In diese zweite Klasse gehören die Lactone derjenigen Oxysäuren, deren Hydroxyl tertiär gebunden oder ein „Enol"-Hydroxyl ist, wie z. B. in der hypothetischen Enolform der Desoxybenzoïncarbonsäure.[1])

Auch die Lactone der Acylanthranilsäuren gehören in diese Klasse.[2]) Die ihnen zugrunde liegenden hypothetischen „Oxysäuren" haben große Ähnlichkeit z. B. mit der hypothetischen Enolform der β-Desoxybenzoïncarbonsäure:



Isobenzalphtalid[3]) — β-Desoxybenzoïncarbonsäure



und was die Amid- und Imidbildung anbetrifft, so stimmen die Acylanthranilsäurelactone vollkommen mit dem Benzalphtalid, Isobenzalphtalid und ähnlichen Lactonen überein. Es möge schon hier vorgreifend bemerkt werden, daß auch die Lactone der Benzalhippursäure und der Benzoylaminoisobuttersäure[4]) der Hans Meyerschen Lactonregel folgen, aber nicht die Lactone des Benzoylalanins und des Benzoylphenylalanins.

---

[1]) Zu den von Hans Meyer zitierten Lactonen dieser Art gehört auch das Aponarceïn (Aponarceïn → Narceïnamid → Narceïnimid); vergl. Freund und Michaelis, Ann. Chem. 286, 248 (1895) und Freund, Ber. 40, 194 (1907).

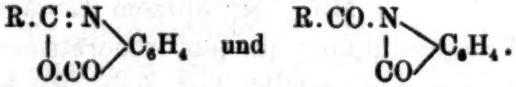
[2]) Nur das Anthranoylanthranilsäurelacton ist noch nicht nach diesen Gesichtspunkten untersucht worden.

[3]) Gabriel, Ber. 18, 2445 (1885).

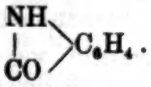
[4]) Ber. 41, 798 (1908); Geis, Dissertation, Heidelberg, 1909.

Strukturfragen.

Bereits in den ersten Zeilen wurde darauf hingewiesen, daß für die hier als Acylanthranilsäurelactone bezeichneten Substanzen je zwei Konstitutionsformeln in Betracht kommen: die Lacton-[1]) und die Lactamformel[2]):



Beide Formeln zeigen nahe Beziehungen zur Acylanthranilsäure, die Lactamformel auch noch solche zum Anthranil, sofern diesem die Lactamformel zukommt:



Den Standpunkt, daß sowohl Anthranil als auch die „Acylanthranile" Lactame sind, vertritt Heller auch noch in seiner letzten Mitteilung[3]) über diesen Gegenstand, obwohl Bamberger[4]) bereits einige Jahre vorher mit Nachdruck darauf hingewiesen hatte, daß Anthranilsäure in viel engeren Beziehungen zum „Benzoylanthranil" steht, als Anthranil. Hieran hat sich, wie Bamberger[5]) gezeigt hat, bis heute nichts geändert. Man kann zwar Anthranil acetylieren und benzoylieren, und zwar mittels bestimmter Methoden anscheinend in guter Ausbeute. Bei 3-stündigem Erhitzen von Anthranil mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 145°—150° entsteht quantitativ „Benzoylanthranil"[6]), und bei $1^1/_2$-stündigem Erhitzen von Anthranil mit einem großen Überschuß an Essigameisensäureanhydrid auf 100° wird fast die Gesamtmenge des Anthranils acyliert[7]) (anscheinend ausschließlich acetyliert). Dagegen verläuft die Acetylierung des Anthranils (1 Mol.) mit siedendem Essigsäure-

---

[1]) Zuerst aufgestellt von Angeli und Angelico für das Benzoylanthranilsäurelacton (Benzoylanthranil); Gaz. chim. 30, II. 270.

[2]) Zuerst aufgestellt von Friedländer und Wleügel, Ber. 16, 2229 (1883).

[3]) Heller, dies. Journ. [2] 77, 150 (1908); 80, 320 (1909).

[4]) Bamberger, Ber. 36, 822 (1903).

[5]) Bamberger, Ber. 42, 1649 (1909).

[6]) Heller, Ber. 36, 2766 (1903).

[7]) Anschütz und Schmidt, Ber. 35, 3473 (1902).

anhydrid (1,4 Mol.) viel weniger glatt[1]): nach $1^1/_2$-stündigem Erwärmen auf 130°—150° wurden über 56% des angewandten Anthranils im unveränderten Zustande, mit etwas Acetylanthranil verunreinigt, zurückgewonnen; an reinem „Acetylanthranil" wurden 17% der theoretischen Menge isoliert. Im Gegensatz hierzu liefert Acetylanthranilsäure (1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid (1,5 Mol.) bei kurzem Erwärmen auf dem Dampfbad „Acetylanthranil" in fast theoretischer Ausbeute; im Destillierkolben hinterbleibt fast kein Rückstand. Fast dasselbe gilt von der Anhydrisierung der Benzoylanthranilsäure zu „Benzoylanthranil" mittels Essigsäureanhydrid.

Ebenso leicht wie die „Acylanthranile" aus den Acylanthranilsäuren entstehen, lassen sie sich in letztere zurückverwandeln. „Benzoylanthranil" verwandelt sich beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in Benzoylanthranilsäure[2]), während Wasser auf Anthranil selbst bei 130° fast ohne Einwirkung ist.[3]) Die unter übereinstimmenden Bedingungen ausgeführten, vergleichenden Versuche von Bamberger und Elger[4]) zeigen deutlich die große Neigung der „Acylanthranile" zur Wasseraufnahme und andererseits die große Beständigkeit des Anthranils gegen siedendes Wasser. Wäßriges Ammoniak verwandelt „Acetylanthranil" bei Zimmertemperatur hauptsächlich in Acetylanthranilsäureamid und zu einem kleineren Teil in acetylanthranilsaures Ammonium[5]); heißes alkoholisches Ammoniak verwandelt „Benzoylanthranil" in kurzer Zeit in Benzoylanthranilsäureamid.[5]) Im Gegensatz hierzu erfolgt die Umwandlung des Anthranils in Anthranilsäure durch Ammoniak erst bei 120°.[6]) Gerade diese milderen Reagentien (Wasser bzw. Ammoniak) lassen den Unterschied im Verhalten der „Acylanthranile" einerseits und des Anthranils andererseits

[1]) Anschütz und Schmidt, a. a. O., S. 3473.

[2]) Friedländer und Wleügel, Ber. 16, 2229 (1883).

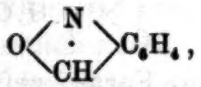
[3]) Friedländer und Henriques, Ber. 15, 2108 (1882).

[4]) Bamberger und Elger, Ber. 36, 3659 (1903).

[5]) Anschütz, Schmidt und Greiffenberg, Ber. 35, 3481, 3484 (1902).

[6]) Friedländer und Henriques, Ber. 15, 2108 (1882). Ob bei dieser Reaktion Anthranilsäureamid oder anthranilsaures Ammonium entsteht, wird nicht mitgeteilt. Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Anthranil scheint noch nicht untersucht worden zu sein.

viel deutlicher hervortreten, als die viel energischer und häufig umlagernd wirkende Natronlauge. Die „Acylanthranile" müssen also eine andere Konstitutionsformel erhalten, als das Anthranil. Da letzteres Benzisoxazol,



ist, sind für die „Acylanthranile" nach wie vor die Lactam- und die Lactonformeln frei. Auch über diese Konstitutionsfragen hat sich **Bamberger** vor kurzem nochmals ausführlich geäußert[1]) und zwar zugunsten der Lactonformeln. Hier mögen noch einige Überlegungen angeführt werden, die gegen die Lactamformel sprechen. Es ist bisher noch nie gelungen, aus Anthranilsäure oder einem ihrer Ester durch Abspaltung von Wasser oder Alkohol Anthranil zu gewinnen, was von den Anhängern der Lactamformel des Anthranils mit dem Hinweis darauf begründet wird, daß vermutlich der viergliedrige Ring sehr gespannt ist und daß im vorliegenden Fall keine Tendenz zu seiner Bildung vorhanden sei. Nun ist bekannt, daß bei der Einführung zweier Säurereste in das Ammoniak oder in primäre Amine:

$$NH_3 \longrightarrow NH_2.CO.R \longrightarrow NH(CO.R)_2$$
$$R_1.NH_2 \longrightarrow R_1.NH.CO.R \longrightarrow R_1.N(CO.R)_2$$

das zweite Acyl meist schwieriger eintritt, als das erste. Wenn man die Anhydrisierung der Acylanthranilsäuren als Lactambildung formuliert:

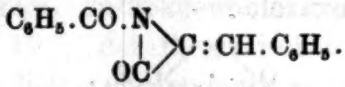
ist dieser Prozeß nichts anderes, als die Einführung eines zweiten Acyls in die Imidogruppe der Acylanthranilsäure. Wie seltsam ist es, daß der angeblich so gespannte und wenig beständige, viergliedrige Lactamring sich unter so ungünstigen Bedingungen so überraschend leicht und glatt bildet.

Man sollte doch bei diesen Voraussetzungen erwarten, daß zur Bildung von Diacetylanthranilsäure bzw. Dibenzoylanthranilsäure mehr Neigung vorhanden sein müßte, als zur Bildung der „Acylanthranile".

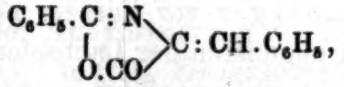
---

[1]) **Bamberger**, Ber. **42**, 1649 (1909).

Wenn den „Acylanthranilen“ die Lactamformel zukommt, müssen die analogen inneren Anhydride der Benzalhippursäure usw. einen dreigliedrigen Lactamring enthalten, z. B.:



Erlenmeyer hat diese Formel anfangs tatsächlich benutzt, später aber zugunsten der Lactonformel mit fünfgliedrigem Ring verlassen[1]):



weil der Ring sich ebenso leicht schließt, wie er sich öffnet, genau so, wie man es von einem fünfgliedrigen Ring, aber nicht von einem dreigliedrigen zu erwarten hat.

Diese Überlegungen und Tatsachen sprechen meines Erachtens zugunsten der Lacton- und gegen die Lactamformeln.

Nomenklatur.

Das „Benzoylanthranil“ erhielt seinen Namen von Friedländer[2]), das „Acetylanthranil“ von Bredt und Hof.[3]) Um die Strukturverschiedenheit der „Acylanthranile“ und des Anthranils auch im Namen auszudrücken, nannte Bamberger[4]) die ersteren „Acylisoanthranile“. Erlenmeyer nannte die Substanzen vom Typus des Benzalhippursäurelactons mit Rücksicht auf die zuerst aufgestellte Lactamformel mit dreigliedrigem Lactamring „Lactimide“[5]), später mit Rücksicht auf die Lactonformel „Azlactone“.[6]) Schroeter bezeichnet das Anthranoylanthranilsäurelacton als „inneres Anhydrid“.[7]) In der vorläufigen Mitteilung über das Acetylanthranoylanthranilsäurelacton[8]) schlug ich die Bezeichnung als „Lactimon“ vor, um

---

[1]) Erlenmeyer jun., Ber. **33**, 2040 (1900); Ann. Chem. **337**, 265 ff. (1904).

[2]) Friedländer und Wleügel, Ber. **16**, 2229 (1883).

[3]) Bredt und Hof, Ber. **33**, 29 (1900).

[4]) Bamberger, Ber. **36**, 3657 (1903).

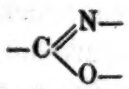
[5]) Erlenmeyer jun., Ann. Chem. **275**, 5 (1893); **307**, 70 (1899).

[6]) s. z. B.: Erlenmeyer jun., Ann. Chem. **337**, 265 (1904).

[7]) Schroeter, Ber. **40**, 1619 (1907).

[8]) Ber. **40**, 998 (1907).

die Anwesenheit der Lacton- und der Lactimgruppe, C—CO—O—C— und

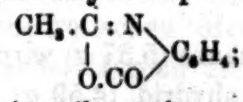


zum Ausdruck zu bringen. Die Lage hat sich aber inzwischen geändert; es hat sich deutlich gezeigt, daß zwischen den „Lactimonen" der Acetylanthranilsäure, Acetylanthranoylanthranilsäure usw. und Erlenmeyers „Azlactonen" der Benzalhippursäure keine wesentlichen Unterschiede bestehen. Hierdurch ist also einer von den beiden Namen überflüssig geworden. Ob man diese Substanzen nun Azlactone oder Lactone nennen will, ist ziemlich gleichgültig; ich habe jetzt, einer Anregung des Herrn Prof. Jacobson folgend, den kürzeren Namen (Lactone) gewählt um so mehr, als auch Leuchs seine oben erwähnten Lactone von vornherein ebenso bezeichnet hat.

Natürlich kann man die Lactone und Imide der Acylanthranilsäuren auch Metoxazin- und Metadiazin- oder Chinazolinderivate auffassen und bezeichnen[1]); diese Namen sind aber recht schleppend und verschleiern im vorliegenden Falle die genetischen Beziehungen allzusehr; ich habe sie daher nur in den Überschriften angeführt.

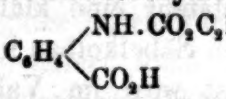
Experimenteller Teil.

Acetylanthranil oder Acetylanthranilsäurelacton[2]) (Methyloxophenylenmetoxazin),



$C_9H_7O_2N = 161{,}09$.

Acetylanthranilsäurelacton ist von Bredt und Hof[3]) durch 8-stündiges Kochen des Monoäthylesters der Isatosäure,



mit einem großen Überschuß an Essigsäureanhydrid gewonnen worden. Anschütz und Schmidt[4]) gewannen das Lacton auf drei Wegen:

---

[1]) s. z. B. Anschütz, Schmidt und Greiffenberg, Ber. **35**, 3482 (1902).

[2]) Vorläufige Mitteilung s. Ber. **40**, 998, 3. Fußnote (1907).

[3]) Bredt und Hof, Ber. **33**, 29 (1900).

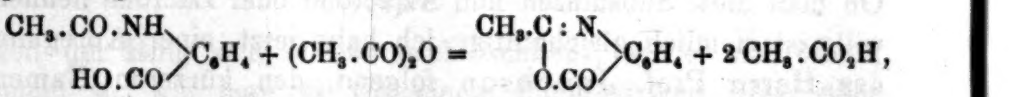
[4]) Anschütz und Schmidt, Ber. **35**, 3473 ff. (1902).

1. aus Anthranil mittels siedenden Essigsäureanhydrids oder mit Essigameisensäureanhydrid bei 100°;

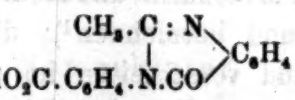
2. aus Acetylanthranilsäure durch Erhitzen auf 200°—210°;

3. durch 2-stündiges Erhitzen von Acetylanthranilsäure mit Essigsäureanhydrid auf 150°.

Bei dem zuletzt erwähnten Versuche ist offenbar infolge eines Versehens zu wenig Essigsäureanhydrid angewandt worden (nur etwa 0,65 Mol. auf 1 Mol. Acetylanthranilsäure). Wendet man etwas mehr Essigsäureanhydrid an, als die Reaktionsgleichung:



erfordert, so gewinnt man fast die berechnete Menge an Acetylanthranilsäurelacton, ohne daß auch nur die geringste Menge sog. „Anhydroäthenyldianthranilsäure“ (o-Carboxyphenylmethyloxophenylenmiazin)



entsteht. Wie Anschütz und Schmidt selbst hervorheben[1]), setzt die Bildung der letzteren aus Acetylanthranilsäure voraus, daß Anthranilsäure zugegen sei; und dies setzt wieder voraus, daß vorher etwas Acetylanthranilsäure durch Verseifung (also durch Wasser) in Anthranilsäure und Essigsäure gespalten ist. Das alles ist nur möglich, wenn zu wenig Essigsäureanhydrid zugegen ist.

30 M-M.[2]) Acetylanthranilsäure (5,37 g) wird mit 45 M-M. frisch destilliertem Essigsäureanhydrid (4,59 g) gut gemischt und am Rückflußkühler auf dem Dampfbad erhitzt. Schon nach 15—20 Minuten entsteht eine klare, rotbraune Lösung, die aus einem zweihalsigen Säbelkolben im Vakuum fraktioniert destilliert wird. Zunächst wird im Vakuum Essigsäure und Essigsäureanhydrid abdestilliert (Luftbadtemperatur 90°—100°). Dann pipettiert man des im Säbel kondensierte Destillat heraus, säubert und trocknet den Säbel mit natriumtrockenem Äther, evakuiert dann und destilliert nun den Kolbeninhalt über.

---

[1]) A. a. O., S. 3471 und 3474—3475.

[2]) M-M. ist Abkürzung für Milligramm-Molekulargewicht oder Millimol.

Hierbei geht das Acetylanthranilsäurelacton sehr konstant siedend als nahezu farbloses Öl über, welches in dem mit fließendem Wasser gekühlten Säbel sofort zu einem fast weißen, schwach gelblich gefärbten Kuchen erstarrt. Im Destillierkolben bleibt eine minimale Menge dunkelen Rückstandes zurück. Ausbeute: 4,35 g = 90 % der theoretischen Menge. Das so dargestellte Acetylanthranilsäurelacton riecht nach Mäuseexkrementen und schmilzt bei 81°—82° zu einer klaren, durchsichtigen Flüssigkeit (nach Anschütz und Schmidt: 80°—81°); Siedepunkt bei 17 mm 155° (nach Bredt und Hof: bei 13 mm 148°—149°; nach Anschütz und Schmidt: bei 14 mm 147°).

Die Darstellung des Acetylanthranilsäurelactons kann man noch vereinfachen, indem man die Darstellung der Acetylanthranilsäure und ihre Anhydrisierung in eine einzige Operation zusammenzieht.

50 M.-M. Anthranilsäure (6,85 g) wird mit 127 M.-M. frisch destilliertem Essigsäureanhydrid (13,0 g) versetzt, wobei die Masse unter ziemlich starker Selbsterwärmung zu einem Kuchen (wohl Acetylanthranilsäure) zusammenbackt. Man zerdrückt die Masse und erhitzt sie am Rückflußkühler etwa 3 Stunden lang auf dem Dampfbad; hierbei entsteht eine klare Lösung (rotbraunes Öl), die im Vakuum fraktioniert wird (s. o.). Hierbei bleibt im Destillierkolben nur eine minimale Spur dunklen Rückstandes zurück. Ausbeute: 7,35 g = 91 % der theoretischen Menge. Schmelzpunkt: 79°—80°; Siedepunkt, Farbe, Geruch genau wie oben angegeben.

Da auch weniger reine Anthranilsäure (grau gefärbtes, technisches Präparat) nach dieser Methode Acetylanthranilsäurelacton von sehr guter Beschaffenheit (etwas gelbstichiger, als das oben erwähnte) liefert, kann diese Reaktion zur Identifizierung der Anthranilsäure empfohlen werden.

Acetylanthranoylanthranilsäure,

$CH_3.CO—NH.C_6H_4.CO—NH.C_6H_4.CO_2H$; $C_{16}H_{14}O_4N_2 = 298{,}2$.

Nach den Angaben von Anschütz, Schmidt und Greiffenberg[1]) wird zu 1,50 g (5,86 M.-M.) Anthranoyl-

[1]) Anschütz, Schmidt u. Greiffenberg, Ber. 35, 3479 (1902).

anthranilsäure 0,60 g (5,88 M.-M.) frisch destilliertes Essigsäureanhydrid in einem niederen Reagensrohr gegeben und beides mit einem Glasstab miteinander verrieben. Das Rohr wird genau 5 Minuten lang in kräftig siedendes Wasser gehalten (Steigrohr). Eine Verflüssigung der Masse tritt nicht ein. Die ursprünglich schwach gelbliche Masse wird schneeweiß. Nach dem Erkalten wird mit kaltem Wasser versetzt, bis alles Essigsäureanhydrid zersetzt ist, dann wird der kristallinische Niederschlag abfiltriert, trocken gesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 1,56 g = 89% der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt bei 219° unter lebhaftem Aufkochen. Das Rohprodukt wurde zur Analyse aus siedendem absolutem Alkohol umkristallisiert (70—80 ccm für 1 g Rohprodukt erforderlich).

1. 0,1438 g Substanz gaben 12,0 ccm N bei 17,8° und 763,4 mm.
2. 0,2531 g Substanz gaben 0,5956 g CO_2 und 0,1107 g H_2O.

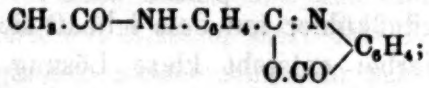
	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_2$:	Gefunden:
C	64,39	64,18 %
H	4,73	4,89 „
N	9,42	9,64 „.

Acetylanthranoylanthranilsäure kristallisiert aus siedendem absolutem Alkohol in feinen weißen Nadeln. Das umkristallisierte Produkt schmilzt bei 221,5—222,0°[1]) unter außerordentlich lebhafter Gasentwicklung. Acetylanthranoylanthranilsäure löst sich spielend in kaltem wäßrigem Ammoniak oder verdünnter Natronlauge. Aus der alkalischen Lösung fällt verdünnte Essigsäure oder verdünnte Mineralsäure die Acetylanthranoylanthranilsäure in Form einer amorphen, weißen, schwach bläulich schimmernden Gallerte. In kalter Sodalösung löst sich die Acetylanthranoylanthranilsäure nur träge auf, wahrscheinlich infolge davon, daß die Säure in Wasser wenig löslich ist, und ihr Natriumsalz ebenso wie das der Anthranoylanthranilsäure in Sodalösung wenig löslich ist. Das Natriumsalz wird aus einer verdünnten wäßrigen Lösung durch Zusatz von etwa 6-fach normaler Natronlauge als weißer, flockiger Niederschlag gefällt. Die bequemste Darstellungsweise des Natriumsalzes ist das Auflösen der Säure in überschüssiger Sodalösung unter Erwärmen; beim Erkalten kristallisiert das

[1]) Anschütz, Schmidt u Greiffenberg geben 225°—226° an.

Natriumsalz als dicker weißer Brei dünner biegsamer Nädelchen aus. Auch das Ammoniumsalz ist relativ schwer löslich (feine weiße Nadeln).

Lacton der Acetylanthranoylanthranilsäure (o-Acetylaminophenyloxophenylenmetoxazin).



$CH_3.CO—NH.C_6H_4.C:N$ (O.CO) C_6H_4; $C_{16}H_{12}O_3N_2 = 280{,}2$.

Man gibt zu 10 M.-M. Anthranoylanthranilsäure (2,56 g) etwa 100 M.-M. frisch destilliertes Essigsäureanhydrid (ca. 10 g), mischt die Masse mit einem Glasstab gut durcheinander und erwärmt auf einem lebhaft siedenden Wasserbad am Rückflußkühler mehrere Stunden lang unter häufigem Umrühren mit dem Glasstabe. Es entsteht keine klare Lösung. Nach dem Erkalten versetzt man den Kolbeninhalt mit viel Wasser, bis alles Essigsäureanhydrid zersetzt ist und läßt den sofort entstehenden kristallinischen Niederschlag einige Zeitlang stehen. Man filtriert dann ab, wäscht den Niederschlag gut mit Wasser nach und trocknet ihn im Exsikkator über Ätznatron; Ausbeute 65—90% der theoretischen. Das Rohprodukt ist fast weiß mit schwachem Stich ins Gelbliche und schmilzt scharf bei 211,0° ohne Gasentwicklung.

Bei Verarbeitung wesentlich größerer Substanzmengen (100 M.-M. Anthranoylanthranilsäure = 25,62 g) muß man die Reagenzien besonders sorgfältig miteinander verreiben, da sonst die Umsetzung unvollständig bleibt (erkennbar an den in kaltem, wäßrigem Ammoniak löslichen Bestandteilen des Reaktionsproduktes).

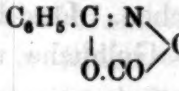
Das Rohprodukt wurde zur Analyse aus viel siedendem Ligroin und dann nochmals aus wenig siedendem Benzol umkristallisiert.

1. 0,1989 g Substanz gaben 0,5006 g CO_2 und 0,0790 g H_2O.
2. 0,2693 g Substanz gaben 0,6794 g CO_2 und 0,1085 g H_2O.
3. 0,1457 g Substanz gaben 13,2 ccm N bei 17,8° und 742,2 mm.
4. 0,1716 g Substanz gaben 15,5 ccm N bei 16,2° und 739,0 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	
C	68,53	68,64	68,81	—	—	%
H	4,32	4,44	4,51	—	—	„
N	10,02	—	—	10,17	10,17	„

Man kann das Acetylanthranoylanthranilsäurelacton auch in der Weise aus Anthranoylanthranilsäure bereiten, daß man letztere nach dem Anschütz-Schmidt-Greiffenbergschen Verfahren in Acetylanthranoylanthranilsäure überführt und diese Säure dann in ihr Lacton verwandelt, indem man sie mit überschüssigem, frisch destilliertem Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde lang am Rückflußkühler auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erwärmt; hierbei entsteht klare Lösung. Aufarbeitung wie oben. Das Rohprodukt schmilzt bei 210° ohne Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit. Dieses Rohprodukt wurde als Acetylanthranoylanthranilsäurelacton charakterisiert durch die Überführung in das Acetylanthranoylanthranilsäureamid mittels alkoholischen Ammoniaks (das rohe Amid schmolz bei 219° unter lebhafter Gasentwicklung).

Acetylanthranoylanthranilsäurelacton kristallisiert aus erkaltender Benzollösung in fast weißen Blättchen oder Nadeln, die einen schwachen aber deutlichen Stich ins Gelbliche zeigen. Das Lacton der Acetylanthranoylanthranilsäure ist viel weniger gelb gefärbt, als das der Benzalhippursäure:



Ersteres ist in siedendem Äther nur schwierig löslich, beim Erkalten kristallisiert nichts aus. Es läßt sich aus wenig siedendem Tetrachlorkohlenstoff wenn auch nicht sehr bequem umkristallisieren (weißer, flockiger Niederschlag). Anscheinend nicht sehr leicht löslich in siedendem Schwefelkohlenstoff (beim Erkalten farblose, dünne Nädelchen); sehr leicht löslich in kaltem Chloroform. Gut umkristallisierbar aus nicht zu wenig siedendem Ligroin (etwa 900 ccm für 1 g Rohprodukt), absolutem Alkohol (etwa 130 ccm für 1 g Rohprodukt), oder wenig siedendem Benzol (fast farblose Nadelbüschel). Aus der heißgesättigten Ligroin- oder Alkohollösung kristallisieren beim Erkalten 80—90% des gelösten Lactons wieder aus, und zwar aus der Ligroinlösung in Gestalt schimmelähnlicher, weißer Häute (feine Nädelchen), aus der alkoholischen Lösung in feinen, fast weißen Nadeln. Das Lacton schmilzt bei 211°—212° zu einer klaren Flüssigkeit ohne Gasentwicklung (vgl. Acetylanthranoylanthranilsäure).

In kaltem, wäßrigem Ammoniak und in kalter 6-fach normaler Natronlauge ist das Lacton unlöslich. Beim Kochen der natronalkalischen Flüssigkeit entsteht langsam eine klare Lösung, wobei sich zwischendurch ein schwer lösliches Natriumsalz zu bilden scheint. Erwärmt man etwas länger, so verschwindet auch dieses, und nun bleibt die Lösung selbst beim Ansäuern mit Eisessig klar. Das Lacton zerfällt unter diesen Bedingungen anscheinend sehr schnell in Essigsäure und Anthranilsäure. Hierzu ist zu bemerken, daß nicht allzu konzentrierte alkalische Lösungen von anthranilsaurem Natrium beim Ansäuern mit Essigsäure häufig keine Anthranilsäure abscheiden, sondern zunächst stundenlang klar bleiben und erst im Laufe von einem oder zwei Tagen einige große Kristalle von Anthranilsäure abscheiden.

Das Lacton der Acetylanthranoylanthranilsäure gewinnt man auch durch Acetylierung des Lactons der Anthranoylanthranilsäure, welches nach Schroeters Vorschrift[1]) aus Anthranoylanthranilsäure und Thionylchlorid dargestellt wurde. Das Ende der Einwirkung des Thionylchlorids zu erkennen, ist recht schwierig. Die Reaktion zwischen Thionylchlorid und Anthranoylanthranilsäure scheint nicht bei der Bildung des salzsauren Anthranoylanthranilsäurelactons stehen zu bleiben, sondern bei längerem Erwärmen zu anderen, bisher von mir noch nicht untersuchten Produkten zu führen. Es scheint notwendig zu sein, während des Erwärmens recht häufig umzuschütteln (Glasperlen) und nicht zu lange zu erwärmen (höchstens 40 Minuten). Die im Benzol suspendierte Masse darf nicht gelb werden, sondern muß beim Umschütteln fast weiß bleiben. Läßt man diese Vorsichtsmaßregeln außer acht, so enthält das Reaktionsprodukt nur geringe Mengen des in siedendem Alkohol leicht löslichen Schroeterschen Lactons, dagegen reichliche Mengen einer oder mehrerer hochschmelzender, in heißem Alkohol unlöslicher, hellgelber oder weißer Substanzen. Beim Umkristallisieren des Lactons aus siedendem Alkohol beobachteten auch wir die Erscheinung, daß beim Erkalten der Lösung das sich ausscheidende Lacton die Flüssigkeit breiartig erfüllte. Dagegen zeigten unsere Lactonproben

[1]) G. Schroeter, Ber. 40, 1619 (1907).

meist nicht scharf den von Schroeter angegebenen Schmelzpunkt 162°; meist begann die Substanz schon bei etwa 140° zu erweichen; die halbfeste Masse wurde bei etwa 160°—162° flüssig und durchsichtig, bei längerem Erwärmen auf 185°—200° wieder fest und beinahe weiß. Den Grund dieser kleinen Differenzen haben wir bisher noch nicht aufgeklärt.

0,1502 g Substanz gaben 15,02 ccm N bei 15,7° und 765,2 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
N	11,79	11,70 %.

Zur Acetylierung wird das umkristallisierte Lacton der Anthranoylanthranilsäure (1 Teil) mit einem großen Überschuß an Essigsäureanhydrid (etwa 5 Teilen) auf dem Dampfbad unter häufigem Umrühren etwa 30—50 Minuten lang erwärmt, bis die Masse weiß geworden ist. Klare Lösung entsteht hierbei nicht. Nach dem Erkalten wird mit viel Wasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute ist gleich der berechneten. Das so gewonnene Rohprodukt zeigte die gleiche Löslichkeit in siedendem absolutem Alkohol, wie das oben beschriebene Lacton der Acetylanthranoylanthranilsäure (1 g Rohprodukt in 130 ccm Alkohol). Das umkristallisierte Material schmolz bei 210°, ebenso wie ein Gemisch mit solchem Acetylanthranoylanthranilsäurelacton, welches direkt aus Anthranoylanthranilsäure bereitet war. Auch in Kristallform und Farbe stimmten beide Proben überein.

0,1502 g Substanz gaben 13,30 ccm N bei 18° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
N	10,02	10,10 %.

Amid der Acetylanthranoylanthranilsäure.

$CH_3.CO{-}NH.C_6H_4.CO{-}NH.C_6H_4.CO{-}NH_2$; $C_{16}H_{13}O_3N_3 = 297{,}2$.

1,0 g des schwach gelbgefärbten Lactons der Acetylanthranoylanthranilsäure wird mit 20—70 ccm alkoholischem Ammoniak am Rückflußkühler 1—2 Stunden lang auf dem Dampfbad zum gelinden Sieden erhitzt. Hierbei entsteht keine klare Lösung. Die anfangs sehr schwach gelblich gefärbte Masse, wird während des Erhitzens allmählich weiß. Nach dem Erkalten wird das glänzend weiße Amid abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 98% der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt bei etwa 224° unter lebhaftem Auf-

kochen. Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus siedendem absolutem Alkohol (140—150 ccm für 1 g Rohprodukt) umkristallisiert.

0,1660 g Substanz gaben 20,60 ccm N bei 18,0° und 751,2 mm.
0,3322 g Substanz gaben 0,7858 g CO_2 und 0,1521 g H_2O.

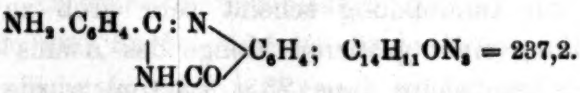
	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
C	64,60	64,51 %
H	5,09	5,12 „
N	14,17	14,10 „.

Acetylanthranoylanthranilsäureamid kristallisiert aus der erkaltenden alkoholischen Lösung in schneeweißen, silberglänzenden, dünnen Prismen oder langen schmalen Blättchen. Der Schmelzpunkt — oder richtiger: der Zersetzungspunkt — liegt je nach der Erwärmungsgeschwindigkeit bei etwas verschiedenen Temperaturen. Bei mittlerer Erwärmungsgeschwindigkeit schmilzt das Amid bei 226°—227° unter lebhafter Gasentwicklung, bei sehr schnellem Erwärmen erst bei etwa 232°. Erwärmt man das Amid zunächst etwa 10 Minuten lang auf 210° und steigert dann die Temperatnr langsam, so erfolgt Schmelzen und Gasentwicklung schon bei 217°. Die beim Schmelzen eintretende Zersetzung ist wahrscheinlich hauptsächlich Wasserabspaltung (Imidbildung). Die Neigung des Amids zur Imidbildung scheint sehr groß zu sein. Bei der Darstellung einer größeren Menge des Amids der Acetylanthranoylanthranilsäure (aus 23 g Lacton) wurde durch die etwa 50°—60° warme alkoholisch-ammoniakalische Suspension des Lactons 7—8 Stunden lang ein Ammoniakstrom geleitet. Dieses lange andauernde Erwärmen mit Ammoniak verträgt das Amid offenbar nicht. Das so gewonnene Rohprodukt bestand zwar hauptsächlich aus dem Amid, enthielt aber Verunreinigungen, die durch Umkristallisieren aus Alkohol nicht oder nur schwierig entfernt werden konnten. Durch wiederholtes Schütteln mit zimmerwarmer, etwa 0,4-fach normaler Natronlauge (und Glasperlen) konnte die Verunreinigung (anscheinend nicht völlig, sondern nur zum größeren Teil) extrahiert werden. Beim Ansäuern der alkalischen Filtrate mit Eisessig entstand eine weiße, bläulich schimmernde, voluminöse, amorphe Fällung, die erst nach etwa 24 Stunden auf der Nutsche gesammelt wurde, weil sie im frisch gefällten Zustand

das Filter zu schnell verstopfte. Diese alkalilösliche Verunreinigung des Amids schmolz nach dem Trocknen zu einem kleinen Teil bei 235°, die Hauptmenge etwa bei 268°; ein kleiner Rest war bei 280° noch nicht geschmolzen. Nach dem Umkristallisieren aus siedendem Alkohol schmolz die Substanz (Nadelbüschel) scharf bei 269°—270°; bei 271° begann lebhafte Gasentwicklung. Das Amid war also zweifellos hauptsächlich durch das Imid der Acetylanthranoylanthranilsäure (Schmelzp.: 278°) verunreinigt.

Durch etwa einstündiges Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100° wird das Amid anscheinend nicht verändert, ebensowenig durch etwa 10 Minuten lang andauerndes Schütteln mit zimmerwarmer, etwa 0,4-fach normaler Natronlauge (letzteres wichtig für die Trennung von den Imiden der Anthranoylanthranilsäure und der Acetylanthranoylanthranilsäure). Durch Kochen mit verdünnter, wäßriger Natronlauge wird aus dem Amid nicht Ammoniak, sondern Wasser (und wahrscheinlich sekundär Essigsäure) abgespalten (vgl. die im folgenden beschriebenen Imide).

Imid der Anthranoylanthranilsäure (o-Aminophenyloxophenylenmiazin).



$NH_2.C_6H_4.C:N$ (NH.CO) C_6H_4; $C_{14}H_{11}ON_3 = 237{,}2$.

Kocht man fein pulverisiertes Acetylanthranoylanthranilsäureamid mit überschüssiger 1,5- bis 2,0-fach normaler Natronlauge, so entsteht eine klare Lösung, die beim Ansäuern mit Essigsäure ein Gemisch des acetylierten und des nicht acetylierten Imids der Anthranoylanthranilsäure abscheidet; gefunden 16,72% und 16,95% N; für $C_{14}H_{11}ON_3$ ber.: 17,76% N, für $C_{16}H_{13}O_2N_3 = 15{,}09\%$ N. Das in der Überschrift genannte Imid bildet also die Hauptmenge des rohen Reaktionsproduktes; durch Umkristallisieren aus Alkohol kann es leicht isoliert und gereinigt werden. Bei einigen Versuchen (etwa 100 ccm 1,5-fach normale Natronlauge für 1 g Amid) entstand bei kurzem Kochen eine in der Hitze klare Lösung, welche beim Abkühlen auf Zimmertemperatur ein Natriumsalz (schneeweiße, seideglänzende Nadeln) abschied. Es ist ziemlich wahrschein-

lich, daß dies das Natriumsalz des Imids der Acetylanthranoylanthranilsäure ist. Es löst sich bei Zimmertemperatur in stark verdünnter Natronlauge leicht und glatt auf; in konzentrierter ist es sehr wenig löslich. In reinem Wasser umkleiden sich die weißen Nadeln des Natriumsalzes in kurzer Zeit mit einem voluminösen, anscheinend amorphen Überzug (freies Imid der Acetylanthranoylanthranilsäure), der in größeren Mengen weiß, in dünnerer Schicht bläulich, wie verdünnte Milch, aussieht; das Wasser reagiert alkalisch. Es handelt sich hier also zweifellos um weitgehende Hydrolyse.

Zur Darstellung des in der Überschrift genannten Imids empfiehlt sich folgendes Verfahren: 30 M.-M. feinpulverisiertes Acetylanthranoylanthranilsäureamid (8,92 g) wird mit etwa 250 ccm kochender 6-fach normaler Natronlauge übergossen, etwa 6 Minuten lang gekocht, mit 750 ccm kochendem Wasser versetzt, und dann noch 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Ammoniak wird hierbei nicht entwickelt. Die kleinen noch ungelösten Klümpchen werden mit dem Glasstab zerdrückt. Wenn alles gelöst ist, wird die noch heiße Lösung mit Eisessig angesäuert; hierbei fällt ein schwach zitronengelb gefärbter Niederschlag aus, der nach dem Erkalten sich meist bequem abfiltrieren läßt. Fällt man in der Kälte, so entsteht eine amorphe Fällung, die entweder trübe durchs Filter läuft, oder das Filter verstopft. Nach 1- bis 2-tägigem Stehen, oder nach kurzem Kochen mit passend verdünnter Essigsäure läßt sich aber auch diese Fällung gut abfiltrieren. Die Ausbeute an trockenem Rohprodukt beträgt 85—95% der theoretischen (berechnet für Anthranoylanthranilsäureimid). Das Rohprodukt schmilzt meist zwischen 230° und 237° ohne Gasentwicklung zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Zum Umkristallisieren des Rohproduktes eignet sich siedender, absoluter Alkohol, und zwar etwa 85—90 ccm für 1 g Rohprodukt; beim Erkalten scheidet sich 0,67—0,75 g wieder aus. Die schwach zitronengelb gefärbten alkoholischen Lösungen zeigen manchmal im hellen Lichte blaugrüne Fluoreszenz. Aus den abfiltrierten alkoholischen Mutterlaugen kann durch Wasserzusatz noch mehr Imid in ziemlich reinem Zustand gefällt werden.

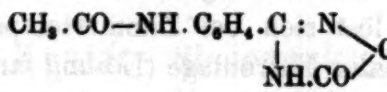
1. 0,1934 g Substanz gaben 0,5022 g CO_2 und 0,0852 g H_2O.
2. 0,1336 g Substanz gaben 21,05 ccm N bei 18,5° und 747,0 mm.

3. 0,1795 g Substanz gaben 28,20 ccm N bei 18,9° und 744,7 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.	
C	70,83	70,82	—	—	%
H	4,67	4,93	—	—	„
N	17,76	—	17,75	17,61	„.

Das Imid der Anthranoylanthranilsäure kristallisiert in hellgelben Nädelchen, die bei 237° ohne Gasentwicklung zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmelzen. Es besitzt schwachsaure und basische Eigenschaften. In siedendem Wasser löst es sich nur in äußerst geringer Menge. In 0,4-fach normaler Natronlauge hingegen löst es sich bei Zimmertemperatur leicht auf und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Essigsäure als dicker, hellzitronengelber Niederschlag gefällt. Gießt man eine alkalische Lösung des Imids in überschüssige 6-fach normale Natronlauge, so entsteht an der Eingußstelle eine dicke, weiße Fällung (Natriumsalz), die jedoch beim Umschütteln ganz, oder fast ganz, wieder in Lösung geht. Dieses Natriumsalz scheint also etwas leichter löslich zu sein, als das des acetylierten Imids (s. u.). Anthranoylanthranilsäureimid löst sich bei Zimmertemperatur in konzentriertem (17-fach normalem) und auch in etwa 8-fach normalem, wäßrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur in mäßiger Menge auf; die klare, wenn nötig filtrierte Lösung scheidet beim Zusatz von verdünnter Essigsäure einen sehr voluminösen, flockigen, fast weißen, schwach gelbstichigen Niederschlag ab; die ersten Anteile fallen aus, wenn die Lösung noch alkalisch reagiert. In siedender, etwa 0,3- bis 0,5-fach normaler Salzsäure löst sich das Imid leicht mit zitronengelber Farbe; beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat des Imids in fast weißen, schwach zitronengelb gefärbten Nadeln in reichlicher Menge aus. Dieses Chlorhydrat kann aus siedender, etwa 0,5-fach normaler Salzsäure umkristallisiert werden; mit siedendem Wasser entsteht keine klare Lösung infolge weitgehender Hydrolyse. Das Imid löst sich in 3- oder 6-fach normaler Salzsäure in der Siedehitze ziemlich reichlich, bei Zimmertemperatur aber nur in recht geringer Menge, offenbar infolge der geringen Löslichkeit des Chlorhydrats in kalter Salzsäure.

Imid der Acetylanthranoylanthranilsäure (o-Acetylaminophenyloxophenylenmiazin).



$C_{16}H_{13}O_2N_3 = 279{,}2$.

20 M.-M. rohes Anthranoylanthranilsäureimid (4,74 g) wird mit etwa 100—150 M.-M. Essigsäureanhydrid (10—15 g) gut gemischt und auf dem Dampfbad etwa 5 Minuten lang unter Umschütteln erwärmt. Zwischendurch rührt man den Brei mit dem Glasstab kräftig durch. Die Masse verliert ihre hellgelbe Farbe und wird weiß; klare Lösung entsteht nicht. Nach dem Erkalten setzt man viel Wasser zu, läßt einige Zeitlang stehen, filtriert den Niederschlag ab und trocknet ihn im Vakuumexsikkator. Ausbeute: 80—100 % der theoretischen. Das Rohprodukt schmilzt meist zwischen 265° und 275° unter träger Gasentwicklung zu einer dunklen Flüssigkeit. Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus siedendem, absolutem Alkohol umkristallisiert.

1. 0,2068 g Substanz gaben 0,5221 g CO_2 und 0,0877 g H_2O.
2. 0,1436 g Substanz gaben 19,72 ccm N bei 22,0° und 744,2 mm.
3. 0,2113 g Substanz gaben 28,22 ccm N bei 17,8° und 743,5 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2N_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.	
C	68,76	68,85	—	—	%
H	4,69	4,74	—	—	„
N	15,09	—	15,15	15,03	„.

Das Imid der Acetylanthranoylanthranilsäure kristallisiert aus der erkaltenden alkoholischen Lösung in fast weißen, nur sehr schwach gelbstichigen, glänzenden, dünnen Prismen oder langen, schmalen Blättchen, die bei schnellem Erwärmen bei 278° zu einer hellgelben, klaren Flüssigkeit unter Gasentwicklung schmelzen. Zur Lösung eines Grammes mögen etwa 260 ccm siedender, absoluter Alkohol nötig sein; die heiße Lösung ist nur sehr schwach gelblich gefärbt, fast farblos. Die erkalteten alkoholischen Mutterlaugen zeigen nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Imids manchmal blaugrüne Fluoreszenz. Alkoholische Lösungen des reinen Imids scheinen nicht zu fluoreszieren. Das Imid kann auch aus siedendem Benzol umkristallisiert werden (feine Nädelchen); jedoch ist es

hierin weniger löslich, als in absolutem Alkohol. Wie alle analogen Imide, ist auch das der Acetylanthranoylanthranilsäure eine schwache Säure; außerdem zeigt es aber auch noch basische Eigenschaften. Es löst sich bei Zimmertemperatur leicht in 0,4- bis 0,5-fach normaler Natronlage (Lösung farblos); in überschüssiger 0,7-fach normaler Natronlauge löst es sich schon merklich träger. In überschüssiger 2,2-fach normaler Natronlauge ist das Imid — oder richtiger: sein Natriumsalz — schon recht schwer löslich. Versetzt man eine Auflösung des Imids in 0,5-fach normaler Natronlauge mit etwa dem gleichen oder doppelten Volumen 5- bis 6-fach normaler Natronlauge, so fällt sofort das Natriumsalz aus in Gestalt einer durchscheinenden, tonerdeähnlichen, anscheinend amorphen Fällung, die in etwa 10 Minuten schneeweiß und kristallinisch wird (feine Nadeln). In etwa 6-fach normalem, wäßrigem Ammoniak löst sich das Imid bei Zimmertemperatur leicht auf; in konzentriertem (etwa 17-fach normalem) Ammoniak ist es nur wenig löslich, vermutlich infolge Bildung eines schwerlöslichen Ammoniumsalzes. Aus alkalischer Lösung fällt Essigsäure das Imid in Form eines anscheinend amorphen, gelatinösem Niederschlags, der in feiner Verteilung bläulich wie verdünnte Milch aussieht, in dickeren Flocken weiß mit schwachem Stich ins Gelbliche. In 6- bis 7-fach normaler Salzsäure löst sich das Imid bei Zimmertemperatur leicht auf, die Lösung ist nur äußerst schwach gelblich gefärbt. In kalter, verdünnter Essigsäure ist das Imid unlöslich, in kaltem Eisessig wenig löslich, in heißem Eisessig ziemlich reichlich (mit schwach gelber Farbe) löslich.

Meinem Assistenten, Herrn Dr. Wünsch, danke ich bestens für seine Hilfe bei dieser Arbeit.

Nachschrift. Infolge eines Versehens kam die umfangreiche Arbeit von Schroeter und Eisleb (Ann. Chem. 367, 100—168 [1909]) über dimolekulare Anhydride der Anthranilsäure in meine Hände, als diese Arbeit bereits abgeschickt war. Ich möchte hiermit noch nachträglich auf diese Arbeit hinweisen.

Kraffts Siedepunktsbestimmungen und Verdampfungstheorie;

von

C. von Rechenberg.

(Aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig.)

In diesem Journal[1]) hatte ich eine kleine Abhandlung: „Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck" veröffentlicht, worin ich unter anderem auch nachwies, daß die Siedepunktsbestimmungen von Krafft und seinen Mitarbeitern nicht weiter verwendbar seien, weil die Tensions- und Temperaturangabe der untersuchten Dämpfe sich gegenseitig nicht entsprächen, und daß deshalb alle Folgerungen, die Krafft und seine Mitarbeiter aus diesen Temperaturen von Dämpfen unbekannter Tension gezogen und seit 1895[2]) in einer Reihe von Abhandlungen veröffentlicht haben, hinfällig seien. Darauf hin erschien eine Entgegnung von Krafft, betitelt: „Das Sieden als Überwindung der Schwere und die Vakuumdestillation."

Mein Artikel war ein in der Fassung etwas geänderter Abdruck aus einem größeren Werke, das mit dem Titel: „Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation" demnächst erscheint. Es wird zugleich mit der zweiten Auflage von Gildemeisters „Ätherische Öle" veröffentlicht. In diesem Werke mußte ich zu den Arbeiten Kraffts irgendwie Stellung nehmen. Zu der vorzeitigen Veröffentlichung des kleineren Artikels bestimmte mich wesentlich die Erwägung, daß Polemik in einem Buche schlecht angebracht ist.

Was nun die Entgegnung von Krafft betrifft, so möchte ich zuvor zwei Punkte richtig stellen, hinsichtlich deren er sich

---

[1]) Dies. Journ [2] 79, 475 (1909).

[2]) Ber. 28, 2583 usw. (1895).

hierin weniger löslich, als in absolutem Alkohol. Wie alle analogen Imide, ist auch das der Acetylanthranoylanthranilsäure eine schwache Säure; außerdem zeigt es aber auch noch basische Eigenschaften. Es löst sich bei Zimmertemperatur leicht in 0,4- bis 0,5-fach normaler Natronlage (Lösung farblos); in überschüssiger 0,7-fach normaler Natronlauge löst es sich schon merklich träger. In überschüssiger 2,2-fach normaler Natronlauge ist das Imid — oder richtiger: sein Natriumsalz — schon recht schwer löslich. Versetzt man eine Auflösung des Imids in 0,5-fach normaler Natronlauge mit etwa dem gleichen oder doppelten Volumen 5- bis 6-fach normaler Natronlauge, so fällt sofort das Natriumsalz aus in Gestalt einer durchscheinenden, tonerdeähnlichen, anscheinend amorphen Fällung, die in etwa 10 Minuten schneeweiß und kristallinisch wird (feine Nadeln). In etwa 6-fach normalem, wäßrigem Ammoniak löst sich das Imid bei Zimmertemperatur leicht auf; in konzentriertem (etwa 17-fach normalem) Ammoniak ist es nur wenig löslich, vermutlich infolge Bildung eines schwerlöslichen Ammoniumsalzes. Aus alkalischer Lösung fällt Essigsäure das Imid in Form eines anscheinend amorphen, gelatinösem Niederschlags, der in feiner Verteilung bläulich wie verdünnte Milch aussieht, in dickeren Flocken weiß mit schwachem Stich ins Gelbliche. In 6- bis 7-fach normaler Salzsäure löst sich das Imid bei Zimmertemperatur leicht auf, die Lösung ist nur äußerst schwach gelblich gefärbt. In kalter, verdünnter Essigsäure ist das Imid unlöslich, in kaltem Eisessig wenig löslich, in heißem Eisessig ziemlich reichlich (mit schwach gelber Farbe) löslich.

Meinem Assistenten, Herrn Dr. Wünsch, danke ich bestens für seine Hilfe bei dieser Arbeit.

Nachschrift. Infolge eines Versehens kam die umfangreiche Arbeit von Schroeter und Eisleb (Ann. Chem. 367, 100—168 [1909]) über dimolekulare Anhydride der Anthranilsäure in meine Hände, als diese Arbeit bereits abgeschickt war. Ich möchte hiermit noch nachträglich auf diese Arbeit hinweisen.

Kraffts Siedepunktsbestimmungen und Verdampfungstheorie;

von

C. von Rechenberg.

(Aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig.)

In diesem Journal[1]) hatte ich eine kleine Abhandlung: „Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck“ veröffentlicht, worin ich unter anderem auch nachwies, daß die Siedepunktsbestimmungen von Krafft und seinen Mitarbeitern nicht weiter verwendbar seien, weil die Tensions- und Temperaturangabe der untersuchten Dämpfe sich gegenseitig nicht entsprächen, und daß deshalb alle Folgerungen, die Krafft und seine Mitarbeiter aus diesen Temperaturen von Dämpfen unbekannter Tension gezogen und seit 1895[2]) in einer Reihe von Abhandlungen veröffentlicht haben, hinfällig seien. Darauf hin erschien eine Entgegnung von Krafft, betitelt: „Das Sieden als Überwindung der Schwere und die Vakuumdestillation.“

Mein Artikel war ein in der Fassung etwas geänderter Abdruck aus einem größeren Werke, das mit dem Titel: „Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation“ demnächst erscheint. Es wird zugleich mit der zweiten Auflage von Gildemeisters „Ätherische Öle“ veröffentlicht. In diesem Werke mußte ich zu den Arbeiten Kraffts irgendwie Stellung nehmen. Zu der vorzeitigen Veröffentlichung des kleineren Artikels bestimmte mich wesentlich die Erwägung, daß Polemik in einem Buche schlecht angebracht ist.

Was nun die Entgegnung von Krafft betrifft, so möchte ich zuvor zwei Punkte richtig stellen, hinsichtlich deren er sich

---

[1]) Dies. Journ [2] 79, 475 (1909).
[2]) Ber. 28, 2583 usw. (1895).

in einer Täuschung befindet. Nach dem Tone des ganzen Artikels und auch direkt nach einzelnen Sätzen meint er meine Darlegungen mit meiner geringen Erfahrung in der Destillation und besonders der Minderdruckdestillation zurückweisen zu können. Als Direktor in der Fabrik ätherischer Öle von Schimmel & Co. habe ich seit über 20 Jahren täglich vielseitige Gelegenheit zum theoretischen und praktischen Studium jeder Art von Verdampfung und Destillation, unter Überdruck, Atmosphären- und Minderdruck. Die Redewendung von Krafft (S. 243 seines Artikels), daß ich meine Behauptungen aufstellte, ohne daß ich doch Gelegenheit gehabt hätte, eine Kontrolle des vorliegenden Tatsachenmaterials experimentell auszuüben, ist hiernach etwas deplaziert. Der Inhalt meiner erwähnten Ausführungen beruht in der Tat auf langjähriger Erfahrung. Gerade die Erscheinung der Temperaturabnahme des aus einer siedenden Flüssigkeit in die Höhe strömenden Dampfes ist in den kleinen und großen Vakuumapparaten oft zu beobachten. Daß konform damit auch der Druck des Dampfes fällt, was Krafft bei seinen Dampfwolken von nur 20 mm Höhe übersah, ist an den 15 m hohen Dampfsäulen in unseren großen Vakuumblasen leicht zu konstatieren. Übrigens ist dieses Temperatur- und Druckgefälle eine in der Technik sehr bekannte Begleiterscheinung von strömenden Dämpfen, deren Ursache nicht, wie Krafft annimmt, in der Schwerkraft liegt, sondern die als Folge eines unvollständigen Ausgleichs zwischen dichterem Dampf mit höherer Tension und Temperatur und weniger dichtem Dampf mit niedrigerer Tension und Temperatur aufzufassen ist.

Ferner fordert mich Krafft auf, ich möchte doch seine Experimente unter genau demselben niedrigen Druck wiederholen, erst dann dürfte ich sie kritisieren. Vielleicht habe ich mich in meiner kleinen Abhandlung nicht hinlänglich klar ausgedrückt. Ich bezweifele ja gar nicht seine tatsächlichen Beobachtungen, daß die Temperatur richtig abgelesen ist, daß zwischen den Elektroden das Kathodenlicht erstrahlte, daß die Dampfwolke diese oder jene Höhe gehabt hat. Ich bestreite nur seine Deutung dieser Versuche; ich bestreite, daß die Entstehung des Kathodenlichtes und die dadurch gekennzeichnete geringe Tension des zwischen den Elektroden befindlichen

Dampfes von ungefähr 0,001 mm in irgendwelcher Beziehung zu der an anderer Stelle gemessenen Dampftemperatur steht. Krafft hat es stets sorgfältig vermieden, die dichtere Dampfwolke, deren Temperatur er angibt, und deren Druck er eigentlich hätte feststellen sollen, bis zu und zwischen die Elektroden steigen zu lassen. Auch bei dem Siedeversuche, den er in seiner Entgegnung mit einer Zeichnung des Siederohres wiedergibt, von dem er meint, daß hier sicherlich meiner Forderung entsprechend das Manometer von dem Thermometer nicht örtlich getrennt wäre, ist das wieder nicht der Fall gewesen. Bei der Beschreibung des Versuches gibt er selbst an, daß sich die scharf abgegrenzte Dampfwolke noch (er schreibt „nur") 20 bis 30 mm unterhalb der Elektroden befunden habe.

Krafft hat bei einzelnen Versuchen seinen röhrenförmigen Siedeapparat oben ohne jede Verengung abwärts gebogen und mit der Vorlage verbunden, um jede Drosselung des Dampfes in dem Übersteigrohr zu verhindern. Er meint, daß ich dies nicht beachtet hätte. Auch Hansen, ein Schüler Kraffts, hebt in seinen für das Handbuch von Th. Weyl[1]) geschriebenen Kapiteln über Siedepunktsbestimmung und Destillation mehrfach sehr richtig hervor, daß das Verbindungsrohr zwischen Siedekolben und Vorlage weit genommen werden müsse. Beide haben aber übersehen, daß bei ihren Destillationen mit dem minimalen Druck an der Luftpumpe die Dampfdrosselung schon innerhalb des Siedekolbens stattfindet, der unmöglich die gewaltige Dampfmenge, die entwickelt wird (s. weiterhin), ohne Druckerhöhung aufnehmen und weitergeben kann.

Damit ja kein Dampf zu den Elektroden gelangt und das Licht, nicht gestört durch dichteren Dampf, gut leuchten kann, wurden sogar bei den eigentlichen Siedeversuchen zwischen Kolben (bzw. Siederohr) mit Vorlage und der Hittorfschen Röhre zwei U-Rohre eingeschaltet. Das eine von ihnen war mit einem nicht flüchtigen Absorptionsmittel beschickt und auf — 20° abgekühlt, während das zweite in einer Mischung von fester Kohlensäure und Äther eingebettet lag.[2]) Einfacher wäre es schließlich gewesen, die Hittorfsche Röhre bei Beginn der Verdampfung mit einem Hahn ganz abzuschließen.

[1]) Die Methoden der organischen Chemie, Leipzig, G. Thieme, 1909.
[2]) Ber. 38, 245 (1905).

Zur Bestätigung der Richtigkeit meiner Einwendungen gegen die Krafftsche Methode der Siedepunktsbestimmung hatte ich nachgewiesen, daß, wo ich auch seine und seiner Mitarbeiter Daten mit exakten Bestimmungen anderer Beobachter vergleichen konnte, sie vollständig falsch waren. In seiner Entgegnung, die auf viele weniger wichtige Einzelheiten eingeht, ist keine Erklärung dieser Tatsache zu finden.

Da Krafft nie die Tension seiner Dämpfe bestimmt hat, sondern immer nur den Druck im Raume darüber oder in einem Rohre daneben, so glaubte ich, er hätte so gehandelt, weil er annahm, daß der Außendruck dem Dampfdruck gleich wäre. In meinem Artikel hatte ich experimentell gezeigt, daß diese Annahme bei Siedepunktsbestimmungen unter Atmosphärendruck und unter mittlerem Minderdruck auch berechtigt ist, wenn bei der Ausführung der Bestimmung gewisse Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden, daß aber bei niederem Außendruck der Dampfdruck stets höher ist. Krafft betont dagegen, daß er wohl gewußt habe, daß bei seinen Siedeversuchen, mit dem niedrigen Druck von etwa 0,001 mm an der Luftpumpe, die Dämpfe eine höhere Tension gehabt haben, denn S. 250 sagt er wörtlich: „Es ist aber, und das genügt hier, bei den einschlägigen Arbeiten niemals behauptet worden, daß dort auch nur ein annäherndes Vakuum, z. B. ein Druck von nur 0,001 mm sein könne, wo die Dämpfe einer siedenden schwer flüchtigen Substanz sich befinden.“ Er fährt dann fort daß er immer hervorgehoben habe, der über oder der vor den Dämpfen der siedenden Substanz herrschende Druck sei verschwindend klein gewesen. Ich muß gestehen, daß ich hiernach nicht erkennen kann, was seine Dampftemperaturen bedeuten sollen. Siedepunktsbestimmungen sollen es also nicht sein.

In meinem Artikel hatte ich erwähnt, daß auch der Ausdruck eines Siedepunktes im Vakuum oder bei 0 mm, wie Krafft seine Dampftemperaturen bezeichnet, eine contradictio in adjecto sei, denn, wenn die Temperatur eines Dampfes angegeben würde, müsse auch Dampf vorhanden sein. Darauf erwiderte Krafft, daß ich mich „zu der Behauptung versteige“, die Bezeichnung unter keinem Druck wäre ein Widerspruch. Mein Einwand richtete sich nicht dagegen, daß statt der An-

gabe eines vermeintlich angenäherten Vakuums der Kürze halber schlechthin Vakuum oder 0 mm gesagt worden ist, sondern weil der Ausdruck einer völligen Leere, der Abwesenheit jeglicher Tension in Verbindung mit einer Dampftemperatur widersinnig ist. Zuerst gibt Krafft die Temperatur von einem Dampfe an und sagt unmittelbar darauf, es ist aber kein Dampf da. Die wesentlich notwendige Eigenschaft von Dämpfen und Gasen besteht in der Bewegung ihrer Moleküle, deren Stöße auf die den Gasraum abschließenden Wände Tension, Spannung oder Druck genannt wird. Eine Materie ohne diesen Druck auf die umschließenden Wände ist kein Gas oder Dampf. So löst sich auch die Zustandsgleichung der Gase in Null auf, wenn für den Druck Null eingesetzt wird. Berücksichtigt man die Temperatur, so ist die Höhe des Druckes ein Maß für die Menge der Dampfsubstanz. Krafft streitet gegen die Grundlage der kinetischen Gastheorie, wenn er der Ansicht ist, es könne Dämpfe ohne eigenen Druck geben.

Ich fürchte, die Geduld der Leser mit unserer Kontroverse zu erschöpfen und bitte, mir nur noch zu gestatten, zu Kraffts Hypothese, daß das Sieden im wesentlichen eine Überwindung der Schwere sei, einiges zu bemerken. Es handelt sich hierbei um die Erklärung der bekannten Erscheinung, daß es gewisse, häufig unüberwindliche Schwierigkeiten bietet, gesättigte Dämpfe sehr niedriger Tension von hochsiedenden Körpern fortzubewegen. Pinen siedet unter Atmosphärendruck bei 156°, Glycerin unter 5 mm bei 155,5°. Die Temperatur beider Dämpfe ist gleich hoch, und doch welch großer Unterschied in dem Verhalten bei ihrer Fortbewegung! Den Pinendampf kann man ohne besonders verstärkte Heizung leicht durch einen Fraktionieraufsatz in die Höhe schicken. Der Glycerindampf scheint dagegen kaum fähig zu sein, emporzusteigen. Nach Krafft soll die Schwerkraft das Hemmnis für die Weiterbewegung der verdünnten leichten Dämpfe sein, während ich in meiner Entgegnung auf die durch die äußere Abkühlung veranlaßte Dampfkondensation als Ursache hinwies.

Zahlen reden vielleicht überzeugender als Worte. Um die Wirkung der Kondensation recht drastisch zu zeigen, will ich zwei extreme Destillationsbeispiele annehmen. Es soll sich um Benzoldampf und Quecksilberdampf von 80° handeln.

Ersterer hat danach einen Druck von 755 mm, letzterer nach Hertz von 0,093 mm. Der aus der siedenden Flüssigkeit entwickelte Dampf trifft auf die kühlere, nicht von der Flüssigkeit bespülte Glaswandung des Siedekolbens und wird dort kondensiert. Da wir für den Benzol- und Quecksilberdampf die gleiche Temperatur vorausgesetzt haben und die Kondensationsgröße im wesentlichen durch die Temperaturdifferenz des Dampfes und der umgebenden Luft bestimmt wird, so können wir annehmen, daß in der gleichen Zeit annähernd gleiche Gewichtsmengen der Dämpfe durch Abkühlung verflüssigt werden, denn die Unterschiede der Verdampfungswärmen beider Flüssigkeiten, auf gleiches Gewicht und gleiche Dampftemperatur bezogen, sind für die vorliegende Frage nicht von gewichtiger Größe. Wird nun 1 g gesättigter Benzoldampf von 80° kondensiert, so werden nur 0,36 Liter Dampf dem gesamten Dampfstrom entzogen, die leicht und schnell durch weitere Heizung ersetzt werden. Anders verhält es sich aber mit dem Quecksilberdampf. 1 g Quecksilberdampf von 80° verlangt zu seiner Kondensation 1182 Liter. Dies gewaltige Dampfvolumen soll durch verstärkte Heizung innerhalb derselben Zeit, als die Kondensation der relativ geringen Substanzmenge von einem Gramm erfolgt, ersetzt werden, was selbstverständlich unmöglich ist. Eine derartige Verdampfungsgeschwindigkeit kann mit der gegebenen kleinen Heizfläche nicht erreicht werden. Fände sie in Wirklichkeit statt, z. B. durch eine chemische Reaktion innerhalb der ganzen Flüssigkeitsmasse, so wäre die Folge eine Explosion. Bei unserem angenommenen Siedeversuche wird sich eine kleine Dampfwolke über dem lebhaft siedenden Quecksilber bilden, die sich trotz alles Heizens nicht erheben kann.

Krafft hat einen Quecksilbersiedeversuch veröffentlicht, bei dem er die Temperaturdifferenzen seiner 195 mm hohen Dampfwolke im Siederohr beobachtete. Er fand im unteren Teile des Dampfstromes 174°, im oberen 152°. In meinem Artikel hatte ich darauf hingewiesen, daß hiernach in seinem Siederohr unten ein Druck von 7,5 mm geherrscht habe, oben ein solcher von 3,2 mm. Berechnen wir in diesem experimentellen Beispiel die Dampfvolumen, die durch Kondensation abgegeben werden, so erhalten wir 18,6 Liter Dampfverlust, wenn

1 g von dem unteren Teil des Dampfstromes verflüssigt wird, 41,3 Liter, wenn von dem oberen Teil. Daß ein derartig bedeutender Dampfverlust in dem kleinen Siedeapparat durch die Heizung nur schwierig wieder ersetzt werden konnte, erhellt aus der Tatsache der Dampfabnahme von unten nach oben, die durch die Temperaturdifferenz von 22° in der Dampfwolke erwiesen ist.

Selbstverständlich ist die Dampfkondensation bei den Krafftschen Siedeversuchen auch deutlich sichtbar, er beschreibt auch, wie das Öl an den Glaswänden „in Schlieren" herunterrieselt. Er hat sogar durch einen eigenen Siedeversuch bewiesen, daß nicht die Schwerkraft, sondern nur die Kondensation das Temperaturgefälle seiner Dampfwolken bewirkt, ohne daß er freilich selbst diesen Schluß gezogen hat. Als er nämlich sein Siederohr mit einem Glaszylinder umgab, der ebenfalls in das geheizte Woodsche Metallbad eintauchte, wurde die Temperaturdifferenz der Dampfwolke, die zuvor ohne den Wärmeschutz 27° betrug, bis auf 4° reduziert.[1]) Diesen Versuch leitet er mit den Worten ein, daß die Temperaturdifferenz zwischen den unteren und oberen Dampfschichten durch genügend rasche Dampfentwicklung und Erwärmung des ganzen Apparates auf ein Minimum reduziert werden kann.

Sehr anschaulich wird übrigens durch diesen Parallelversuch gezeigt, daß Kraffts Siedetemperaturen keinen allgemeinen, unabhängig von der Versuchsanordnung gültigen Wert haben. Denn ohne Wärmeschutz des Apparates und bei langsamer Destillation hatte die obere Dampfschicht, deren Temperatur Krafft als die Siedetemperatur bei 0 mm bezeichnet, eine Temperatur von 127°, dagegen mit Wärmeschutz des Apparates und bei schnellerer Destillation 154°. Letzteren Falls wurde der Dampf in dem zu engen Siederohr durch die gesteigerte Dampfentwicklung stärker gedrosselt.

Welch große Volumen einem verdünnten Dampfe durch Kondensation einer relativ kleinen Gewichtsmenge entzogen werden, habe ich gezeigt. Mir scheint, daß die Tatsache der Dampfkondensation allein genügt, um die Schwierigkeit der Fortbewegung sehr verdünnter Dämpfe völlig begreiflich zu

[1]) Krafft u. P. Lehmann, Ber. 38, 243 (1905).

machen. Die Krafftsche Hypothese von der Schwerkraft als Ursache läßt sich aus seinen Siedeversuchen, die sich genügend durch die Dampfkondensation erklären lassen, nicht folgern. Wie sich Krafft diese Wirkung der Schwerkraft auf die Dämpfe denkt, hat er nie näher dargelegt.

Am Schluß meines frühereren Artikels hatte ich den Rat gegeben, bei einer Siedepunktsbestimmung unter wenigen Millimetern Druck, den Kolben in das Heizbad ganz einzutauchen. Ich füge hinzu, daß dies nur für die zuvor besprochenen sehr hochsiedenden Körper gemeint war, bei deren Verdampfung unter 1 oder 2 mm Druck sich schon in dem Siedekolben ein Temperatur- und Druckgefälle bildet. Die hierdurch möglicherweise verursachte Ungenauigkeit der Temperatur durch Überhitzung des Dampfes schätze ich geringer als den großen Fehler der falschen Dampfdruckbestimmung, denn jedes einzelne Millimeter des Dampfdruckes entspricht in diesem Falle einer Temperaturdifferenz von über 5°. Für exakte Siedepunktsbestimmungen bei wenigen Millimetern Druck von normal über 300° siedenden Flüssigkeiten scheint mir die dynamische Methode überhaupt nicht verwendbar.

Ich hatte diesen Artikel schon geschrieben und abgeschickt, als mir die Korrekturbogen der in dem vorigen Hefte erschienenen Arbeiten von F. Krafft und Chr. H. Hansen zur etwaigen Rückäußerung zugingen.

Die Krafftsche Abhandlung ist der Auszug einer im Jahre 1905 in Zürich veröffentlichten Dissertation von D. Lohmann, in der die Krafftsche Theorie, daß „das Sieden eine Funktion der Schwerkraft“ sei, nachzuweisen versucht wurde. Die Arbeit war von Krafft angeregt und wurde in der Hauptsache auch in seinem Laboratorium ausgeführt. Aus den mit sehr großer Sorgfalt und Umsicht gemachten Untersuchungen geht hervor, daß die unter verschiedenen Entfernungen vom Erdzentrum erhaltenen und auf Atmosphärendruck reduzierten Siedepunkte bis auf Unterschiede von 0,01° bis 0,03° übereinstimmen. Ich kann die Ansicht von Krafft nicht teilen, der diese minimalen Differenzen, die innerhalb der Grenzen der Fehlerquellen liegen, zugunsten seiner Theorie auffaßt, nur weil sie nach derselben Richtung fallen. Es handelte sich nur um drei Differenzen. Zudem zeigten die beiden benutzten Siedeflüssigkeiten p-Xylol und Äthylenbromid trotz ihres sehr verchiedenen Molekulargewichtes, 106 und 188, kein voneinander abweichendes Verhalten, während es nach Krafft zu erwarten gewesen wäre.

In der Hansenschen Entgegnung im letzten Journalhefte vermisse ich eine Äußerung über den Kernpunkt unserer Kontroverse, warum die Siedepunktsbestimmungen von Krafft und seinen Schülern, darunter auch von ihm, so außerordentlich stark von denen anderer ebenfalls exakt arbeitender Forscher

abweichen und warum auch er Dampftemperaturen mit der Bezeichnung „im Vakuum“, „im absoluten Vakuum“ oder „bei 0 mm“ versehen hat. Statt dessen erschöpft er sich in seiner Entgegnung in Nebensächlichkeiten und wählt dabei Ausdrücke über meine Ausführungen, daß es mir nicht möglich ist, auf seine Entgegnung einzugehen. Es würde auch zwecklos sein, da der Verfasser bei ruhigerer Erwägung wohl zu einer anderen Auffassung kommen wird.

Zur Beleuchtungsfrage in der Ultramikroskopie;

von

C. Thomae.

Seit einiger Zeit benütze ich bei ultramikroskopischen Untersuchungen an Tagen, wo sich der Heliostat nicht gebrauchen läßt, als künstliche Lichtquelle die Liliputbogenlampe der Optischen Werkstätte von E. Leitz in Wetzlar und habe hiermit die besten Erfahrungen gemacht. Die Lampe ist handlich, kann ohne weiteres an jede Hausleitung angeschlossen werden und brennt — wobei man sehr viel beobachten kann — fast 10 Minuten lang. Ist die Brenndauer abgelaufen, so genügt eine kleine Kurbeldrehung, um die Lampe von Neuem die genannte Zeit weiter brennen zu lassen; das Licht kann hierbei durch ein verstellbares Rohr nach der gewünschten Stelle gelenkt werden. Während die gebräuchlichen selbstregulierenden Bogenlampen mit Widerstand ungefähr 300 bis 400 Mark kosten, beträgt der Preis der für Gleich- oder Wechselstrom lieferbaren Liliputlampe mit Widerstand nur 54 Mark (220 Volt) bzw. 45 Mark (110 Volt), ohne Widerstand 30 Mark. Da zur Ultramikroskopie eine Beleuchtungslinse nicht nötig ist, so bestelle man die Lampe, die für gewöhnlich hiermit versehen ist, ohne eine solche.

Selbstverständlich ist eine gute selbstregulierende Bogenlampe bezüglich der Bequemlichkeit das Vollendeste; wer aber keine großen Ausgaben machen will, kommt recht gut mit der Leitzschen Lampe aus, die tadellos funktioniert und für meine Empfindung im Beleuchtungseffekt keinen Unterschied gegenüber einer großen Bogenlampe zeigt.

Ungeeignet für ultramikroskopische Arbeiten erwies sich mir die (für 35 Mark erhältliche) Nernstlampe und zwar deshalb, weil deren Licht an den Stängelchen des Beleuchtungskörpers fortwährend entlang läuft und die Ultramikroskopie das ruhige Licht einer gleichmäßig glühenden Masse verlangt.

Marburg a. L., 6. November 1909.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1909.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 79 und 80.

Autorenregister.

Ahrle, H., Synthese u. Formel der Caroschen Säure (Monosulfonpersäure) 79, 129.

Bauer, R., s. B. Rassow u. R. Bauer.

Baumann, O., s. B. Rassow u. O. Baumann.

Benrath, A., über die Reduktion von Eisenchlorid im Quecksilberlicht 80, 283.

Bergh, G. Fr., über die Darstellung des Acroleins 79, 351.

Blume, G., s. M. Busch, G. Blume u. E. Pungs.

Breitwieser, W., s. H. Finger u. W. Breitwieser.

Brezina, H., s. J. Habermann H. Brezina.

Bucherer, H. Th., über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- u. Hydroxylverbindungen. 6. Mitteil. 79, 369; 7. Mitteil. 80, 201.

Bucherer, H. Th., u. M. Schmidt, über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- u. Hydroxylverbindungen 79, 369.

Bucherer, H. Th., u. A. Uhlmann, über die Anwendung der Sulfitreaktion auf einige Ana(1,5)-Derivate des Naphtalins 80, 201.

Bucherer, Fr., über die Triimide der m- u. p-Azo- u. Azoxybenzole 80, 355.

Busch, M., G. Blume u. E. Pungs, zur Kenntnis der Carbodiimide 79, 513.

Busch, M., u. E. Pungs, über isomere verschiedenfarbige Pikrylamine 79, 546.

Büttner, G., u. H. Wislicenus, Versuche zur trocknen Destillation des Holzes mit überhitztem Dampf 79, 177.

Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg 79, 1, 72, 281, 330; 80, 1, 113, 127, 315, 368, 521.

D'Ans, J., u. J. Kautzsch, die Chlorierung des Äthylchlorids 80, 305.

Decker, H., u. P. Remfry, über Jodmethylate der Cinchoninsäureester u. ihre Farbe 79, 389.

Ebler, u. E. Schott, über die Einwirkung von Zink auf Hydrazinhydrat 79, 72.

Eckardt, M., s. H. Goldschmidt u. M. Eckardt.

Eilles, S., s. O. Fischer, A. Fritzen u. S. Eilles.

Eyssen, H., s. M. Guthzeit u. H. Eyssen.

Finger, H., Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Darmstadt 79, 368, 441, 445, 449, 451, 454, 492.

Finger, H., Oxydation des Glycocollesters mit Quecksilberoxyd 79, 368; zur Kenntnis des Naphtolgelbs S 79, 441; über kernsub-

stituierte Triphenylmethanfarbstoffe 79, 492.
Finger, H., u. W. Breitwieser, zur Kenntnis perhydrierter Chinoline 79, 454.
Finger, H., u. O. Hemmeter, Einwirkung von aromatischen Mercaptiden auf α-Chloracetessigester 79, 449.
Finger, H., u. C. Spitz, über Chinolinderivate des 1,5-Naphtylendiamins: ein Fall von Hydrolyse in Eisessiglösung 79, 445.
Finger, H., u. E. Wilner, über Benzolazosalicylsäure mit paraständigem Carboxyl 79, 451.
Fischer, O., über das β-Methylanthracen aus Ditolylmethan bzw. Ditolyläthan 79, 555.
Fischer, O., A. Fritzen u. S. Eilles, Notiz über die Reduktion von Triphenylmethanfarbstoffen u. Azoverbindungen mit Natriumhydrosulfit 79, 562.
Fischer, O., u. H. Wolter, über Cyanbenzylamine 80, 102.
Franzen, H., u. G. Greve, über die quantitative Bestimmung der Ameisensäure 80, 368.
Franzen, H., u. E. Löhmann, über die Verwendung des Nitrons zur Bestimmung der Salpetersäure in Flüssigkeiten, welche viel organische Substanzen enthalten 79, 330.
Fritzen, A., s. O. Fischer, A. Fritzen u. S. Eilles.

Gebhardt, H., s. A. Gutbier, P. Haas u. H. Gebhardt.
Goldschmidt, H., u. M. Eckardt, über die Reduktion von Oxyazoverbindungen 80, 135.
Grethe, Th., s. A. Kötz u. Th. Grethe.
Greve, G., s. H. Franzen u. G. Greve.
Gutbier, A., über das Atomgewicht des Palladiums. 1. Mitteilung 79, 235; 2. Mitteilung 457.
Gutbier, A., P. Haas u. H. Gebhardt, die Analyse des Palladosamminbromids 79, 457.
Gutbier, A., A. Krell u. M. Woernle, Analyse des Palladosaminchlorids 79, 235.
Guthzeit, M., u. H. Eyssen, zur Konstitution der Imidprodukte aus Äthoxylcumalindicarbonsäureester mit Ammoniak u. Alkylaminen 80, 34.
Guthzeit, M., A. Weiss u. W. Schaefer, über Cylklobutanderivate, als Polymerisationsprodukte des Dicarboxylglutaconsäuresters 80, 393.

Haas, P., s. A. Gutbier, P. Haas, u. H. Gebhardt.
Haber, F., zur Kenntnis des Hydroxylamins 79, 173.
Habermann, J., u. H. Brezina, Beiträge zur Darstellung u. Kenntnis des Essigesters 80, 349.
Hansen, Chr. J., einige Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn C. v. Rechenberg: „Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck“ 80, 449.
Hartmann, W., s. C. Paal u. W. Hartmann.
Harwood, H. F., s. P. Jannasch u. H. F. Harwood.
Hauser, O., u. F. Wirth, Löslichkeitsstudien an den Oxalaten der seltenen Erden u. der diesen analytisch nahestehenden Elementen 79, 358.
Heiduschka, A., u. O. Rothacker, über die Kondensation von Diazobenzolimiden mit Pyrazolonen 80, 289.
Heller, G., über die Konstitution des Anthranils 80, 320.
Hemmeter, O., s. H. Finger u. O. Hemmeter.
Hofmann, K. A., Berlinerblau u. Turnbullsblau, Erwiderung an die Herren E. Müller u. Th. Stanisch 80, 150.
Holmberg, B., Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren 79, 253.
Hübner, C. W., zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile 79, 66.

Iljin, L. F., über die Einwirkung von Zinkstaub auf Tannin 80, 332.
Isler, M. H., über in der Seitenkette halogensubstituierte Methylanthrachinone 80, 287.

Jannasch, P., u. H. F. Harwood, über die quantitative Verflüchti-

gung der Vanadinsäure aus ihren Verbindungen durch Glühen in einem Tetrachlorkohlenstoffstrome 80, 127; über die Verflüchtigung von Borsäure beim Erhitzen derselben in einem Tetrachlorkohlenstoff-Methylalkoholstrome 80, 134.
Jannasch, P., u. W. Jilke, über die quantitative Verflüchtigung u. Trennung der Phosphorsäure von den Metallphosphaten der Ammonsulfidgruppe 80, 113.
Jilke, W., s. P. Jannasch u. W. Jilke.

Kautzsch, J., s. J. D'Ans u. J. Kautzsch.
Köhler, Fr., s. E. Mohr, Fr. Köhler u. H. Ulrich.
Kondakow, J., über Fenchylderivate 79, 291; über Terpinene 497; zur Geschichte der Terpene 80, 455.
Kötz, A., u. Th. Grethe, über das $\Delta^{1,5}$-Dihydrophenol oder Cyklohexen-2-on-1 80, 473.
Kötz, A., u. B. Merkel, über das Verhalten von Ammoniak u. Aminen zu Tetrahydrosalicylsäureestern 79, 102.
Krafft, F., das Sieden als Überwindung der Schwere u. die Vakuumdestillation 80, 242; das Sieden als Überwindung der Schwere u. die Siedepunktsbestimmung unter gewöhnlichem Druck 80, 469.
Krell, A., s. A. Gutbier, A. Krell u. M. Woernle.

Löhmann, E., s. H. Franzen u. E. Löhmann.
Loose, A., Reaktionen des Diazoessigesters 79, 505.

Marek, J., Quecksilberverschluß statt Kork oder Kautschuk zum Verbinden des Verbrennungsrohres mit dem Chlorcalciumrohre 79, 510.
Merk, F. H., s. C. Willgerodt u. F. H. Merk.
Merkel, B., s. A. Kötz u. B. Merkel.
Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden 79, 66, 126.
Michael, A., das Chinon vom Standpunkt des Entropiegesetzes u. der Partialvalenzhypothese 79, 418.
Mohr, E., über das 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol 79, 1; IV. Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion 79, 281; V. Mitteilung über die Hofmannsche Reaktion 80, 1; über das aus Natrium u. Brombenzol entstehende dunkelblaue Bromnatrium u. über die Fittigsche Reaktion 80, 315; 1. Mitteilung über lactonähnliche Anhydride acylierter Aminosäuren: Über das Lacton der Acetylanthranoylanthranilsäure (Acetylanthranil) 80, 521.
Mohr, E., Fr. Köhler u. H. Ulrich, über das Verhalten des Isatosäureanhydrids gegen Alkalien u. gegen Baryumhydroxyd 79, 281; über die Einwirkung von Natriumhypochlorit u. wenig Natronlauge auf Phtalimid 80, 1.
Müller, E., u. Th. Stanisch, Berlinerblau u. Turnbullsblau. I. Mitteil. 79, 81; II. Mitteil. 80, 153.
Müller, E., u. W. Treadwell, über Ferroferrocyanide 80, 170.

Paal, C., u. W. Hartmann, Knallgaskatalyse mit kolloidalem Palladium 80, 337.
Posner, Th., über die Konstitution der Thiophenochinone. Erwiderung an Herrn A. Michael 80, 270.
Pungs, E., s. M. Busch, G. Blume u. E. Pungs, sowie M. Busch u. E. Pungs.

Rassow, B., u. R. Bauer, Synthesen von asymm. Dialkyläpfelsäureestern u. Diäthyloxalessigestern 80, 87; über die Herstellung der α-Halogenfettsäureester 261.
Rassow, B., u. O. Baumann, über Reaktionen des Hydrazobenzols mit aliphatischen Aldehyden u. Benzoylchlorid 80, 511.
Rechenberg, C. von, über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck 79, 475; Kraffts Siedepunktsbestimmungen u. Verdampfungstheorie 80, 547.
Remfry, P., s. H. Decker u. P. Remfry.

Rothacker, O., s. A. Heiduschka u. O. Rothacker.

Schaefer, W., s. M. Guthzeit, A. Weiss u. W. Schaefer.
Schmidt, A., s. H. Th. Bucherer u. A. Schmidt.
Schott, E., s. E. Ebler u. E. Schott.
Schroeder, J., u. H. Steiner, die Molekulargröße anorganischer Salze in Methylacetat 79, 49.
Spitz, C., s. H. Finger u. C. Spitz.
Staedel, W., die Chlorierung des Äthylchlorids 80, 303.
Stanisch, Th., s. E. Müller u. Th. Stanisch.
Steiner, H., s. J. Schroeder u. H. Steiner.

Teclu, N., zur Heiz- u. Leuchtwertbestimmung des Leuchtgases 79, 165; über das Strömen der Gase durch Gefäße 171.
Thomae, C., Neuerung an der Küvette des Ultramikroskops 80, 390; zur Darstellung von Goldhydrosolen 80, 518; zur Beleuchtungsfrage in der Ultramikroskopie 80, 555.
Treadwell, W., s. E. Müller u. W. Treadwell.

Uhlmann, A., s. H. Th. Bucherer u. A. Uhlmann.
Ulrich, H., s. E. Mohr, Fr. Köhler u. H. Ulrich.

Vanino, L., u. E. Zumbusch, über die Bologneser Leuchtsteine 80, 69.

Walther, R. von, eine neue Darstellungsweise von Cyanursäure 79, 126.
Weiss, A., s. M. Guthzeit, A. Weiss u. W. Schaefer.
Willgerodt, C., Darstellung von Säuren u. Säureamiden durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische Ketone 80, 183.
Willgerodt, C., u. F. H. Merk, Darstellung von Säuren u. Säureamiden aus Phenylalkylketonen durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium 80, 192.
Wilner, E., s. H. Finger u. E. Wilner.
Wirth, F., s. O. Hauser u. F. Wirth.
Wislicenus, H., s. G. Büttner u. H. Wislicenus.
Woernle, M., s. A. Gutbier, A. Krell u. M. Woernle.
Wolter, H., s. O. Fischer u. H. Wolter.

Zumbusch, E., s. L. Vanino u. E. Zumbusch.

Sachregister.

Acetodinitril s. Nitril.
Acetylanthranil s. Anthranilsäure.
Acetylanthranoylanthranilsäure s. Anthranoylanthranilsäure.
Acrolein C_3H_4O.
Aldehyde, üb. Reaktionen des Hydrazobenzols mit aliphatischen A.n u. Benzoylchlorid (B. Rassow u. O. Baumann) 80, 511.
Alkoholsäuren s. Estersäuren.
Ameisensäure CH_2O_2.
Aminocrotonsäurenitril s. Crotonsäurenitril.
Aminonaphtolsulfonsäure $C_{10}H_9O_4NS$.
Aminosäuren, über lactonähnliche Anhydride acylierter A. (E. Mohr) 80, 521.
Aminoverbindungen, über die Einwirkung schwefligs. Salze auf aromatische A. u. Hydroxylverb. 6. Mitt. (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 369. 7. Mitt. (Th. Bucherer u. A. Uhlmann) 80, 201.
Analyse s. Verbrennungsrohr, Phosphorsäure, Vanadinsäure, Borsäure.
Anorganische Salze s. Salze.
Anthranil C_7H_5ON.
„Anthranilcarbonsäure“ s. Isatosäureanhydrid.

Anthranilsäure $C_7H_7O_2N$.
Anthranoylanthranilsäure $C_{14}H_{12}O_3N_2$.
Äthantetraconsäureester $C_{14}H_{22}O_8$.
Äthoxylcumalindicarbonsäureester $C_{13}H_{16}O_7$.
Äthylchlorid C_2H_5Cl.
Äthyl-β-thiocarbonglykolsäure $C_5H_8O_4S$.
Äthyltrithiocarbonglykolsäure $C_5H_8O_2S_3$.
Atomgewicht, über das A. des Palladiums I. (A. Gutbier) 79, 235; II. 457.
Atomgewichtsausschuß, Bericht des internationalen A.s 79, 75.
Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$.
Azokörper, Verhalten von Bisulfit gegen A. (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 411; Bisulfit u. β-Azonaphtalin 411; Einwirk. von Bisulfit auf Azobenzol in Gegenwart von Phenylhydrazin 412.
Azoverbindungen, Notiz über die Reduktion von A. mit Natriumhydrosulfit (O. Fischer, A. Fritzen u. S. Eilles) 79, 562.
Azoxybenzol $C_{12}H_{10}ON_2$.

Benzalazin $C_{14}H_{12}N_2$.
Benzanilid $C_{13}H_{11}ON$.
Benzhydrol $C_{13}H_{12}O$.
Benzil $C_{14}H_{10}O_2$.
Benzoacetodinitril s. Nitrile.
Benzolazosalicylsäure $C_{13}H_{10}O_3N_2$.
Benzophenon $C_{13}H_{10}O$.
Benzylamin C_7H_9N.
Berlinerblau, B. u. Turnbullsblau (E. Müller u. Th. Stanisch). I. Mitteil. 79, 81; II. Mitteil. 80, 153; Erwiderung (K. A. Hofmann) 150.
Borsäure, über die Verflüchtigung von B. beim Erhitzen ders. in einem Tetrachlorkohlenstoff-Methylalkoholstrome (P. Jannasch u. H. F. Harwood) 80, 134.
Bromnatrium, über das aus Natrium u. Brombenzol entstehende dunkelblaue Br. u. über die Fittigsche Reaktion (E. Mohr) 80, 315.

Carbaminthioglykolsäure $C_3H_5O_3NS$.
Carbanil C_7H_5ON.
Carbazolsulfonsäuren, Untersuchungen über Hydrazo- bzw. C. (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 409.
Carbodiimide, zur Kenntnis der C. (M. Busch, G. Blume u. E. Pungs) 79, 513.
Carbodiphenylimid $C_{13}H_{10}N_2$.
Carosche Säure (Monosulfonpersäure), Synthese u. Formel der C.S. (H. Ahrle) 79, 129; Bildung der Monosulfonpersäure aus Schwefelsäureanhydrid u. wasserfreiem Hydroperoxyd 152; einige Eigenschaften der hochprozentischen Monosulfonpersäure 163.
Chinolin C_9H_7N.
Chinolinderivate, über Ch. des 1,5-Naphtylendiamins; ein Fall von Hydrolyse in Eisessiglösung (H. Finger u. C. Spitz) 79, 445.
Chinon $C_6H_4O_2$.
α-Chloracetessigester $C_6H_9O_3Cl$.
Cinchoninsäure $C_{10}H_7O_2N$.
Crotonsäurenitril C_4H_5N.
Cyanacetonphenylhydrazon $C_{10}H_{11}N_3$.
Cyanbenzaldehyd C_8H_5ON.
Cyanbenzylanilin $C_{14}H_{11}ON$.
Cyanbenzyldimethyl-p-phenylendiamin $C_{18}H_{17}N_3$.
Cyanbenzylisobutylamin $C_{12}H_{16}N_2$.
Cyanbenzylmethylamin $C_9H_{10}N_2$.
Cyanglutaconsäureester $C_{10}H_{12}O_4N$.
Cyanursäure $C_3H_3O_3N_3$.
Cyklobutanderivate, über C., als Polymerisationsprodukte des Dicarboxylglutaconsäureesters (M. Guthzeit, A. Weiss u. W. Schaefer) 80, 393.
Cyklobutandicarbondiessigsäure $C_{10}H_{12}O_8$.
Cyklobutan-tetracarbonsäure-dimalonoktoäthylester $C_{30}H_{44}O_{16}$.
Cyklohexadiën-2-6-ol-2-carbonsäure-1 $C_7H_8O_3$.
Cyklohexan C_6H_{12}.
Cyklohexanon $C_6H_{10}O$.
Cyklo-hexanon-2-carbonäthyl-ester-1 $C_9H_{14}O_3$.
Cyklohexanonol $C_6H_{10}O_2$.
Cyklohexenon C_6H_8O.
Cymylacetamid $C_{12}H_{17}ON$.

Destillation, Versuche zur trocknen D. des Holzes mit überhitztem Wasserdampf (G. Büttner u. H. Wislicenus) 79, 177.
Dialkyläpfelsäureester, Synthesen von asymm. D. u. Diäthyloxalessigestern (B. Rassow u. R. Bauer) 80, 87.
Diäthylessigsäureester $C_8H_{16}O_2$.

Diäthyloxalessigsäurediäthylester $C_{12}H_{20}O_5$.
Diazobenzolimid $C_6H_5N_3$.
Diazoessigester $C_4H_6O_2N_2$.
Dicarboxylglutaconsäureester $C_{13}H_{22}O_8$.
Dicarboxylglutaconsäuretetramethylester $C_{11}H_{14}O_8$.
Dicyandiamid $C_2H_4N_4$.
$\Delta^{1,5}$-Dihydrophenol s. Cyklohexenon.
$\Delta^{2,6}$-Dihydrosalicylsäure s. Cyklohexadiënolcarbonsäure.
Dimethyläpfelsäure $C_6H_{10}O_5$.
Dimethyläpfelsäurediäthylester $C_{10}H_{18}O_5$.
Dimethyloxalessigsäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_5$.
Dimethylphenylpyrazoloncarbonsäureäthylester $C_{14}H_{16}O_3N_2$.
Dimolekulare Nitrile s. Nitrile.
Dinaphtocarbazol $C_{20}H_{13}N$.
Dinaphtol $C_{20}H_{14}O_2$.
Dinaphtylamin $C_{20}H_{15}N$.
Dinaphtylcarbohydraziddisulfonsäure $C_{21}H_{18}O_7N_4S_2$.
Dinaphtylharnstoff $C_{21}H_{16}ON_2$.
Dioxynaphtalin $C_{10}H_8O_2$.
Diphenylharnstoff $C_{13}H_{12}ON_2$.
Diphenylmethan $C_{13}H_{12}$.
Dithiocarbaminglykolsäure $C_3H_5O_2NS_2$.
Ditolylharnstoff $C_{15}H_{16}ON_2$.
Ditolylmethan $C_{15}H_{16}$.

Eisenchlorid, über die Reduktion von E. im Quecksilberlicht (A. Benrath) 80, 283.
Entropiegesetz, das Chinon vom Standpunkt des E.s u. der Partialvalenzhypothese (A. Michael) 79, 418.
Erden, seltene, Löslichkeitsstudien an den Oxalaten der s.n E. u. der diesen analytisch nahestehenden Elemente (O. Hauser u. F. Wirth) 79, 358.
Essigäther $C_4H_8O_2$.
Essigsäure s. Trockne Destillation.
Estersäuren, E. von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren (B. Holmberg) III. Mitteil. 79, 253.

Fenchylderivate, über F. (J. Kondakow) 79, 271.
Ferroferrocyanide, über F. (E. Müller u. W. Treadwell) 80, 170.
Fittigsche Reaktion s. Bromnatrium.
Fuchsin, Trimethoxy-p-F. s. Diphenylmethan.

Gase, über das Strömen der G. durch Gefäße (N. Teclu) 79, 171. — S. a. Leuchtgas u. Trockne Destillation.
Glutaconsäure $C_5H_6O_4$.
Glycocollester $C_4H_9O_2N$.
Goldhydrosole, zur Darstellung von G.n (C. Thomae) 80, 518.
Guanidin CH_5N_3.

Halogenfettsäureester, über die Herstellung der α-H. (B. Rassow u. R. Bauer) 80, 261.
Harnstoff CH_4ON_2.
Hofmannsche Reaktion, 4. Mitteil. über die H. R. (E. Mohr): Über das Verhalten des Isatosäureanhydrids gegen Alkalien u. gegen Baryumhydroxyd 79, 281; 5. Mitteil. über die H. R. (E. Mohr): Über die Einwirkung von Natriumhypochlorit u. wenig Natronlauge auf Phtalimid 80, 1.
Holz, Versuche zur trocknen Destillation des H.s mit überhitztem Wasserdampf (G. Büttner u. H. Wislicenus) 79, 177.
Holzessig s Holz u. Zellulose.
Hydrazin, über die Einwirkung der Sulfite auf H., insbesondere Naphtyl-H.e (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 369; Einwirkung von Bisulfit auf α-Naphtyl-H. 392; auf β-Naphtyl-H. 398; auf H. 401; auf Phenyl-H. 402.
Hydrazinhydrat, über die Einwirkung von Zink auf H. (E. Ebler u. E. Schott) 79, 72.
Hydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_2$.
Hydrazosulfonsäuren, Untersuchungen über H. bzw. Carbazolsulfonsäuren (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 409.
Hydrazoverbindungen, Studien über H. (B. Rassow) IV. Mitteil. 80, 511.
Hydrolyse s. Chinolinderivate.
Hydroperoxyd, Darstellung des 100prozent. H.s (H. Ahrle) 79, 139; Einwirkung von H. auf konz. Schwefelsäure 144; Bildung der Monosulfopersäure aus Schwefelsäureanhydrid u. wasserfreiem H. 152.
Hydroxylamin, zur Kenntnis des H.s (F. Haber) 79, 173.

Hydroxylverbindungen, über die Einwirkung schwefligs. Salze auf aromatische Amino- u. H. 6. Mitt. (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 369; 7. Mitteil. (Th. Bucherer u. A. Uhlmann) 80, 201.

Imidodicarboxylglutaconsäureester $C_{11}H_{13}O_6N$.
Isaconitsäureester $C_{12}H_{18}O_6$.
Isatosäure $C_8H_5O_3N$.
Isatosäureanhydrid $C_8H_3O_2N$.

Katalyse s. Knallgaskatalyse.
Ketone, Darstellung von Säuren u. Säureamiden durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische K. (C. Willgerodt) 80, 183; auf Phenylalkyl-K. (C. Willgerodt u. Merk) 192. — K. s. a. Trockne Destillation.
Knallgaskatalyse, K. mit kolloidalem Palladium (C. Paal u. W. Hartmann) 80, 337.
Kolloide s. Goldhydrosole.
Kresol C_7H_8O.

Lactone s. Aminosäuren.
Leuchtgas, zur Heiz- u. Leuchtwertbestimmung des L.es (N. Teclu) 79, 165.
Leuchtsteine, über die Bologneser L. (L. Vanino u. E. Zumbusch) 80, 69.
Leukanilin $C_{20}H_{21}N_3$.
Lichtenergie s. Eisenchlorid.
Löslichkeitsstudien, L. an den Oxalaten der seltenen Erden u. der diesen analytisch nahestehenden Elemente (O. Hauser u. F. Wirth) 79, 358.
Luminescenz s. Leuchtsteine.

Malonsäure $C_3H_4O_4$.
Melamin $C_3H_6N_6$.
Mercaptide, Einwirkung von aromatischen M.n auf α-Chloracetessigester (H. Finger u. O. Hemmeter) 79, 449.
Mesitylacetamid $C_{11}H_{15}ON$.
Metallphosphate s. Phosphorsäure.
Methoxylcumalindicarbonsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_7$.
Methylacetat s. Molekulargröße.
Methylalkohol, s. Trockne Destillation.
Methylanthracen $C_{15}H_{12}$.
Methylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_2$.
Methyl-4-hexanon-2-carbonäthylester-1 $C_{10}H_{16}O_3$.
Molekulargröße, die M. anorganischer Salze in Methylacetat (J. Schroeder u. H. Steiner) 79, 49.
Monosulfonpersäure s. Carosche Säure.

Naphtalin, über die Anwendung der Sulfitreaktion auf einige Ana-(1,5)-Derivate des N.s (Th. Bucherer u. A. Uhlmann) 80, 201.
Naphthionsäure $C_{10}H_9O_3NS$.
Naphtol $C_{10}H_8O$.
Naphtolgelb S, zur Kenntnis des N. (H. Finger) 79, 441.
Naphtolsulfonsäure $C_{10}H_8O_4S$.
Naphtylacetamid $C_{12}H_{11}ON$.
Naphtylbenzylidenhydrazonsulfonsäure $C_{17}H_{14}O_3N_2S$.
Naphtylendiamin $C_{10}H_{10}N_2$.
Naphtylhydrazin $C_{10}H_{10}N_2$.
Naphtylhydrazinsulfonsäure $C_{10}H_{10}O_3N_2S$.
Naphtylpropionamid $C_{13}H_{13}ON$.
Natriumhydrosulfit, Notiz über die Reduktion von Triphenylmethanfarbstoffen u. Azoverbindungen mit N. (O. Fischer, A. Fritzen u. S. Eilles) 79, 562.
Nitril, zur Kenntnis der dimolekularen N.e (C. W. Hübner) 79, 66; Einwirkung von Carbanil auf Di-N.e 66; Einwirkung von Phenylsenföl auf Di-N.e 68; Entschwefelung der Verbindung aus Benzoacetodinitril u. Phenylsenföl 68; Nitrosoverbindung des Additionsproduktes von Benzoacetodinitril u. Phenylsenföl 69; Einwirkung von Dicyandiamid auf Acetodi-N. 70. N. s. a. Crotonsäurenitril.
Nitron, über die Verwendung des N.s zur Bestimmung der Salpetersäure in Flüssigkeiten, welche viel organische Substanzen enthalten (H. Franzen u. E. Löhmann) 79, 330.

Oxalate s. seltene Erden.
Oxyazoverbindungen, über die Reduktion von O. (H. Goldschmidt u. M. Eckardt) 80, 135.
Oxynaphtoësäure $C_{11}H_8O_3$.

Palladium, über das Atomgewicht des P.s. I. Die Analyse des Palladosamminchlorids (A. Gutbier,

A. Krell u. M. Woernle) 79, 235; II. Die Analyse des Palladosamminbromids (A. Gutbier, P. Haas u. H. Gebhardt) 457; Knallgasanalyse mit kolloidalem P. (C. Paal u. W. Hartmann) 80, 337.
Partialvalenzhypothese, das Chinon vom Standpunkt des Entropiegesetzes u. der P. (A. Michael) 79, 418.
Phenylcyanamid $C_7H_6N_2$.
Phenylcyanat C_7H_5ON.
Phenylbuttersäureamid $C_{10}H_{13}ON$.
Phenylhydrazin $C_6H_8N_2$.
Phenylisothiocarbanilid $C_{19}H_{16}N_2S$.
Phenylisovalerylamid $C_{11}H_{15}ON$.
1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol $C_{10}H_{11}N_3$.
1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol $C_{10}H_{12}N_4$.
1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-iminopyazolchinon-4,5 $C_{10}H_{10}ON_4$.
Phenylpropionsäureamid $C_9H_{11}ON$.
Phenylsenföl C_7H_5NS.
Phosphorsäure, über die quantitative Verflüchtigung u. Trennung der Ph. von den Metallphosphaten der Ammonsulfidgruppe (P. Jannasch u. W. Jilke) 80, 113; Trennung der Vanadinsäure von Ph. 132.
Phtalimid $C_8H_5O_2N$.
Phtalimidin C_8H_7ON.
Pikrylamine, über isomere verschiedenfarbige P. (M. Busch u. E. Pungs) 79, 546.
Pinen $C_{10}H_{16}$.
Piperazin $C_4H_{10}N_2$.
Piperidin $C_5H_{11}N$.
Pseudocumylacetamid $C_{11}H_{15}ON$.
Pyrazol $C_3H_4N_2$.
Pyrazolon $C_3H_4ON_2$.

Quecksilberverschluß s. Verbrennungsrohr.

Rhodanin s. Dithiocarbaminglykolsäure.

Salpetersäure, über die Verwendung des Nitrons zur Bestimmung der S. in Flüssigkeiten, welche viel organische Substanzen enthalten (H. Franzen u. E. Löhmann) 79, 330.
Salze, die Molekulargröße anorganischer S. in Methylacetat (J. Schroeder u. H. Steiner) 79, 49.
Säureamide s. Säuren.
Säuren, Darstellung von S. u. Säureamiden durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische Ketone (C. Willgerodt) 80, 183; auf Phenylalkylketone (C. Willgerodt u. F. H. Merk) 192.
Schwefelsäure, Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf konz. Sch. (H. Ahrle) 79, 144.
Schwefelsäureanhydrid, Bildung der Monosulfopersäure aus Sch. u. wasserfreiem Hydroperoxyd (H. Ahrle) 79, 152.
Schwefligsaure Salze, über die Einwirkung schw. S. auf aromatische Amino- u. Hydroxylverbindungen. 6. Mitteilung (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 369; 7. Mitteilung (Th. Bucherer u. A. Uhlmann) 80, 201.
Sieden, das S. als Überwindung der Schwere u. die Vakuumdestillation (F. Krafft) 80, 242; das S. als Überwindung der Schwere u. die Siedepunktsbestimmung unter gewöhnlichem Druck (F. Krafft) 80, 469.
Siedepunktsbestimmungen, über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei S. unter vermindertem Druck (C. von Rechenberg) 79, 475; Bemerkungen hierzu (Chr. J. Hansen) 80, 449; Kraffts S. u. Verdampfungstheorie (C. von Rechenberg) 80, 547.
Sulfite s. schwefligsaure Salze.

Tannin $C_{14}H_{10}O_9$.
Terpene, zur Geschichte der T. (J. Kondakow) 80, 455.
Terpinene, über T. (J. Kondakow) 79, 497.
Tetrahydrochinoxalin $C_8H_{10}N_2$.
Tetrahydromethylanthranilsäureäthylester $C_{10}H_{17}O_2N$.
Tetrahydrosalicylsäureester, über das Verhalten von Ammoniak u. Aminen zu T.n (A. Kötz u. B. Merkel) 79, 102.
Tetramethylentetracarbonsäureester $C_{16}H_{24}O_8$.
Thiocarbaminglykolsäure $C_3H_5O_2NS$.
Thiophenochinone, über die Konstitution der Th. Erwiderung an Herrn A. Michael (Th. Posner) 80, 270.

Tolylacetamid $C_9H_{11}ON$.
Triimide, über die T. der m- u. p-Azo- u. Azoxybenzole (Fr. Buchner) 80, 355.
Triphenylharnstoff $C_{19}H_{16}ON_2$.
Triphenylmethanfarbstoffe, über kernsubstituierte T. (H. Finger) 79, 492; Notiz über die Reduktion von Tr.n u. Azoverbindungen mit Natriumhydrosulfit (O. Fischer, A. Fritzen u. S. Eilles) 79, 562.
Triphenylmethylpyrazopyrazin $C_{24}H_{18}N_4$.
Tritbiocarbondiglykolsäure $C_5H_6O_4S_3$.
Trockne Destillation s. Destillation.

Ultramikroskop, Neuerung an der Küvette des U.s (C. Thomae) 80, 390.
Ultramikroskopie, zur Beleuchtungsfrage in der U. (C. Thomae) 80, 555.

Vakuumdestillation s. Sieden.
Vanadinsäure, über die quantitative Verflüchtigung der V. aus ihren Verbindungen durch Glühen in einem Tetrachlorkohlenstoffstrome (P. Jannasch u. H. F. Harwood) 80, 127; Trennung von V. u. Phosphorsäure 132.
Verbrennungsrohr, Quecksilberverschluß statt Kork oder Kautschuk zum Verbinden des V.s mit dem Chlorcalciumrohre (J. Marek) 79, 510.

Wasserstoffsuperoxyd s. Hydroperoxyd.

Xylylacetamid $C_{10}H_{13}ON$.
Xylylbutyramid $C_{12}H_{17}ON$.
Xylylpropionamid $C_{11}H_{14}ON$.

Zellulose, trockene Destillation reiner Z. (G. Büttner u. H. Wislicenus) 79, 191.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_2O_2 Ameisensäure, über die quantitative Bestimmung der A. (H. Franzen u. G. Greve) 80, 368.
CH_5N_3 Guanidin, Oxytriphenyl-G. (M. Busch, G. Blume u. E. Pungs) 79, 534; Triphenyloxy-G. 535.

— 1 III —

CH_4ON_2 Harnstoff, eine neue Darstellungsweise von Cyanursäure aus H. (R. von Walther) 79, 126.

C_2-Gruppe.

$C_2H_4N_4$ Dicyandiamid, Einwirkung von D. auf Acetodinitril (C. W. Hübner) 79, 70.
C_2H_5Cl Äthylchlorid, die Chlorierung des Ä.s (W. Staedel) 80, 303; (J. D'Ans u. J. Kautzsch) 305.

C_3-Gruppe.

C_3H_4O Acrolein, über die Darstellung des A.s (G. Fr. Bergh) 79, 351.
$C_3H_4O_4$ Malonsäure, Anilid und Amid der M. aus Cyklobutanester (Schmelzp. 103°) (M. Guthzeit, A. Weiss u. W. Schaefer) 80, 419, 420; Diäthyl-M.-diäthylester 420.

$C_3H_4N_2$ Pyrazol, über das 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-P. (E. Mohr) 79, 1.

$C_3H_6N_6$ Melamin, sym. Hexaphenyl-M. (M. Busch, G. Blume u. E. Pungs) 79, 541; Chlorhydrat 543.

— 3 III —

$C_3H_3O_3N_3$ Cyanursäure, eine neue Darstellungsweise von C. aus Harnstoff (R. von Walther) 79, 126.

$C_3H_4ON_2$ Pyrazolon, über die Kondensation von Diazobenzolimiden mit P.en (A. Heiduschka u. O. Rothacker) 80, 289; mit 1-Phenyl-3-Methyl-5-P. 290.

— 3 IV —

$C_3H_5O_2NS_2$ Dithiocarbaminglykolsäure, Darstellung der D. (B. Holmberg) 79, 261; Salze d. D. 263; Anhydrid d. D. (Rhodanin) 264.

$C_3H_5O_2NS$ Carbaminthioglykolsäure, über C. (B. Holmberg) 79, 253.
Thiocarbaminglykolsäure, Darstellung der Th. (B. Holmberg) 79, 257; Salze u. Anhydrid der Th. 258; Umwandlung der Th. in die Carbaminthioglykolsäure 260.

C_4-Gruppe.

C_4H_5N Crotonsäurenitril, Einwirkung von Phenylhydrazin auf Amino-C. (E. Mohr) 79, 12, 14.

$C_4H_8O_2$ Essigäther, Beiträge zur Darstellung u. Kenntnis des E.s (J. Habermann u. H. Brezina) 80, 349.

$C_4H_{10}N_2$ Piperazin, Darstellung von P.-Dimethylhexencarbonester (A. Kötz u. B. Merkel) 79, 121; Einwirkung von P. auf den Cyklo-Hexanon-2-carbonester 124.

— 4 III —

$C_4H_6O_2N_2$ Diazoessigester, Reaktionen des D.s (A. Loose) 79, 505; Kondensation des D.s mit Pinen 505; Verhalten von D. gegen Metalle 507.

$C_4H_9O_2N$ Glycocollester, Oxydation des G.s mit Quecksilberoxyd (H. Finger) 79, 368.

C_5-Gruppe.

$C_5H_6O_4$ Glutaconsäure, Entstehung von Gl. durch Verseifung des Cyklobutanesters von Schmelzp. 103° (M. Guthzeit, A. Weiss u. W. Schaefer) 80, 418; desgl. aus dem Ester vom Schmelzp. 88° 432; Konstitution der Bi-Gl.n 437.

$C_5H_{11}N$ Piperidin, Einwirkung von P. auf Methyl-4-hexanon-2-carbonester-1 (A. Kötz u. B. Merkel) 79, 118; P. als Polymerisationsmittel (M. Guthzeit, A. Weiss u. W. Schaefer) 80, 412; Piperidiniumsalz des Dicarboxylglutaconsäureesters 432.

— 5 III —

$C_5H_8O_4S_2$ Trithiocarbondiglykolsäure, Amid der Tr. (B. Holmberg) 79, 267; Anilinsalz der Tr. 267

$C_5H_8O_2S_3$ Äthyltrithiocarbonglykolsäure, Ammoniumsalz der Ä. (B. Holmberg) 79, 269.

$C_5H_8O_4S$ Äthyl-β-thiocarbonglykolsäure, Bestimmung der Affinitätskonstante der Ä. (B. Holmberg) 79, 269.

C_6-Gruppe.

C_6H_{12} Cyklohexan, C.-1-3-dioxim (A. Kötz u. Th. Grethe) 80, 502; Diamin 502, 503.

— 6 II —

$C_6H_4O_2$ Chinon, das Ch. vom Standpunkt des Entropiegesetzes u. der Partialvalenzhypothese (A. Michael) 79, 418; über die Konstitution der Thiopheno-Ch.e. Erwiderung an Herrn A. Michael (Th. Posner) 80, 270.

$C_6H_6N_2$ Diazobenzolimid, über die Kondensation von D.en mit Pyrazolonen (A. Heiduschka u. O. Rothacker) 80, 289; mit 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon 290.

C_6H_8O Cyklohexen-2-on-1, über das C. (A. Kötz u. Th. Grethe) 80, 473; Darstellung des α-β-C.s 489 u. ff.; Methyl-5-C. 496 u. ff.; Semicarbazon des α-β-C. 499; Oxim 499; Oxaminooxim 501; Einwirkung von CO_2 auf α-β-C. 506; Kondensation mit Oxalester 508; Konstitution des C.-carbonesters 509; Kondensation von Benzaldehyd mit α-β-C. 510.

$C_6H_8N_2$ Phenylhydrazin, Einwirkung von Bisulfit auf Ph. (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 402.

$C_6H_{10}O$ Cyklohexanon, Chlor-2- u. Brom-2-C.-1 (A. Kötz u. Th. Grethe) 80, 487; Überführung des C.s in Cyklohexenon 489 u. ff.; Einwirkung von CO_2 auf C. 504; Äthylester der C.-2-carbonsäure-1 506.

$C_6H_{10}O_2$ Cyklohexanon-1-ol-2 (A. Kötz u. Th. Grethe) 80, 488.

$C_6H_{10}O_5$ Dimethyläpfelsäure, Darstellung der asymm. D. (B. Rassow u. R. Bauer) 80, 94.

— 6 III —

$C_6H_9O_3Cl$ α-Chloracetessigester, Einwirkung von aromatischen Mercaptiden auf α-Chl. (H. Finger u. O. Hemmeter) 79, 449

$C_6H_9ON_5$ Produkt der Einwirkung von Dicyandiamid auf Acetodinitril (C. W. Hübner) 79, 70.

C_7-Gruppe.

$C_7H_5N_3$ Phenylcyanamid, Ph. u. Pikrinsäure (M. Busch, G. Blume u. E. Pungs) 79, 532; Ph. u. 2,4-Dinitrophenol 533.

C_7H_8O Kresol, o-Benzoylbenzolazo-p-K. (H. Goldschmidt u. M. Eckardt) 80, 145; N-Benzoylamido-p-K. 146.

$C_7H_8O_3$ Cyklohexadiën-2,6-ol-2-carbonsäure-1 ($\Delta^{2,6}$-Dihydrosalicylsäure) (A. Kötz u. Th. Grethe) 80, 495; Ester 494, 495; Methyl-4-C. 496.

C_7H_9N Benzylamin, Einwirkung von B. auf Methyl-4-hexanon-2-carbonester-1 (A. Kötz u. B. Merkel) 79, 116, 117.

— 7 III —

C_7H_5ON Carbanil, Einwirkung von C. auf Dinitrile (C. W. Hübner) 79, 66; Einwirkung von Thio-C. auf Dinitrile 68.

Phenylcyanat, Ph. u. p-Nitrophenol (M. Busch, G. Blume u. E. Pungs) 79, 533.

Anthranil, über die Konstitution des A.s (G. Heller) 80, 320.

C_7H_5NS Phenylsenföl, Einwirkung von Ph. auf Dinitrile (C. W. Hübner) 79, 68.

$C_7H_7O_2N$ Anthranilsäure, über das Lacton der Acetyl-A. (Acetylanthranil) (E. Mohr) 80, 521, 533.

C_8-Gruppe.

$C_8H_{10}N_2$ Tetrahydrochinoxalin, Phenyldiketo-T. (M. Busch, G. Blume u. C. Pungs) 79, 539.

$C_8H_{16}O_2$ Diäthylessigsäureester, Halogenderivate des D. (B. Rassow u. R. Bauer) 80, 264 ff.

— 8 III —

C_8H_5ON Cyanbenzaldehyd, Darstellung von p-C. (O. Fischer u. H. Wolter) 80, 112.

$C_8H_5O_2N$ Phtalimid, über die Einwirkung von Natriumhypochlorit u. wenig Natronlauge auf Ph. (E. Mohr) 80, 1; Methyl-Ph. (O. Fischer u. H. Wolter) 108; Isobutyl-Ph. 109.

$C_8H_5O_3N$ Isatosäureanhydrid, über das Verhalten des I.s gegen Alkalien u. gegen Baryumoxyd (E. Mohr) 79, 281; über den stabilisierenden Einfluß überschüssigen Ätzbaryts auf eine zimmerwarme Lösung von isatosaurem Baryum 298; Salze des I.s 300; Kaliumsalz 307; Baryumsalz 309; Übergang der Salze des I.s in isatosaure Salze 316; Darstellung von Anthranoylanthranilsäure aus I. u. Anthranilsäure 320; Einwirkung siedender Sodalösung auf I. 324; Reagenzglasversuch zur Identifizierung u. Prüfung der Reinheit des I.s 325; Darstellung von I. durch Ansäuern einer aus Phtalimid, Hypochlorit u. Alkalilauge bereiteten Lösung (E. Mohr) 80, 8; Eigenschaft des I.s 24.

C_8H_7ON Phtalimidin, Phenyl-Ph. (O. Fischer u. H. Wolter) 80, 110; Methyl-Ph. 111; i-Butyl-Ph. 111.

C_9-Gruppe.

C_9H_7N Chinolin, zur Kenntnis perhydrierter Ch.e (H. Finger u. W. Breitwieser) 79, 454; a-Cyan-p-tolu-Ch. 454; Reduktion zu Dekahydro-p-tolu-Ch. 455.

$C_9H_{10}N_2$ Cyanbenzylmethylamin, o-C. (O. Fischer u. H. Wolter) 80, 108.

$C_9H_{14}O_3$ Cyklo-Hexanon-2-carbonäthylester-1, Einwirkung von Anilin auf den C. (A. Kötz u. B. Merkel) 79, 122; Einwirkung von Piperazin auf C. 124.

— 9 III —

$C_9H_{11}ON$ p-Tolylacetamid, Darstellung u. Verseifung (R. Wehr) 80, 189; Brom-T. 190; Chlor-T.e 190.

Phenylpropionsäureamid, Darstellung u. Verseifung (C. Willgerodt u. F. H. Merk) 80, 196.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{16}$ Pinen, Kondensation des Diazoessigesters mit P. (A Loose) 79, 505.

— 10 II —

$O_{10}H_8O$ Naphtol, o-Benzoylbenzolazo-β-N. (H. Goldschmidt u. M. Eckardt) 80, 137; N-Benzoyl-α-amido-β-N. 139; o-Benzoylbenzolazo-α-N. 142; N-Benzoyl-β-amido-α-N. 144.

$C_{10}H_8O_2$ Dioxynaphtalin, Sulfonsäure des D.s (Th. Bucherer u. A. Uhlmann) 80, 231; Reinigung des 1,5-D. 234; Sulfonierung des 1,5-D. 235.

$C_{10}H_{10}O_7$ Methoxylcumalindicarbonsäuremethylester, Darstellung des M.s (M. Guthzeit, A. Weiss u. W. Schaefer) 80, 447.

$C_{10}H_{10}N_2$ Naphtylendiamin, Sulfonierung von 1,5-N.-sulfat (Th. Bucherer u. A. Uhlmann) 80, 211; Umkochung der Diaminosulfonsäure S_1 zu Aminonaphtolsulfonsäure s_1 213.
Naphtylhydrazin, Einwirkung von Bisulfit auf N.e (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 388; auf α-N. 392; auf β-N. 398; Kondensation von β-Oxynaphtoësäure mit β-N. 412; mit α-N. 415.

$C_{10}H_{11}N_3$ Cyanacetophenylhydrazin, Darstellung von C. (E. Mohr) 79, 12, 15; Umwandlung in 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol 16.
1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol, über das 1-Ph. (E. Mohr) 79, 1; Darstellung 16; Chlorhydrat 18; Platindoppelsalze 20; Azobenzolderivat 26; Isonitrosoderivat 26; gelbes Nebenprodukt bei Darstellung des letzteren 36; o-Diaminderivat 39; Nitroderivat 47.

$C_{10}H_{12}O_8$ Cyklobutandicarbondiessigsäure, Bildung isomerer C.n (M. Guthzeit, A. Weiss u. W. Schaefer) 80, 431; 436; Konstitution der C.n 437.

$C_{10}H_{12}N_4$ 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol, Darstellung von 1-Ph. (E. Mohr) 79, 39; Kondensationsprodukt aus Benzil u. 1-Ph. 43.

$C_{10}H_{16}O_3$ Methyl-4-hexanon-2-carbonäthylester-1, Versuch, hydriertes Anilin auf M. einwirken zu lassen (A. Kötz u. B. Merkel) 79, 114; Darstellung des Dianilids des M.s 115; Einwirkung von Benzylamin auf M. 116; Einwirkung von Natriumnitrit auf das Kondensationsprodukt des M.s mit Benzylamin 117; Einwirkung von Piperidin auf M. 118; Harnstoffderivat des M.s 119; Darstellung des Methyl-phenyl-monoketo-tetradihydrochinazolins aus M. 120; Piperazinderivat des M. 121.

$C_{10}H_{16}O_6$ Dimethyloxalessigsäurediäthylester, Herstellung des D.s (B. Rassow u. R. Bauer) 80, 95; Spaltung u. Verseifung des D.s 96, 97; Phenylhydrazon des D.s 98; Semicarbazon des D.s 100.

$C_{10}H_{18}O_5$ Dimethyläpfelsäurediäthylester, Herstellung des D. (B.s Rassow u. R. Bauer) 80, 92; Acetylderivat 93; Nitryl-D. 93.

— 10 III —

$C_{10}H_7O_2N$ Cinchoninsäure, über Jodmethylate der Ester der C. u. ihre Farbe (H. Decker u. P. Remfry) 79, 339; zur Darstellung der C. 344; Jodmethylat des Äthylesters 345; Jodmethylat des Methylesters 347; Pikrat des Methylesters der N-Methyl-C. 348; Betain der N-Methyl-C. 349; Einwirkung von Ammoniak auf das Jodmethylat des C.-esters 350.

$C_{10}H_8O_4S$ Naphtolsulfonsäure, Darst. der Nitroamido-N. (H. Finger) 79, 442; Diazoniumverbindung 443; 2-Nitro-1-N. 443; 2-Amido-1-N 444.

$C_{10}H_{10}ON_4$ 1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-imino-pyrazolchinon-4,5, Darstellung von 1-Ph. (E. Mohr) 79, 26; Umwandlung in 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol 39; Dioximanhydrid 45.

$H_{10}H_{13}ON$ as-m-Xylylacetamid, Darstellung u. Verseifung (M. Oehmigen) 80, 184.
γ-Phenyl-n-buttersäureamid, Darstellung u. Verseifung (C. Willgerodt u. F. H. Merk) 80, 197; iso-Verbindung 197.

$C_{10}H_{13}O_4N$ Cyanglutaconsäureester (M. Guthzeit u. H. Eyssen) 80, 41; Natrium-C. 42; Kupfer-C. 43; Äthyl-C. 43.

$C_{10}N_{17}O_2N$ Tetrahydromethylanthranilsäureäthylester, Versuch zur Darstellung des Säureamids des T.s (A. Kötz u. B. Merkel) 79, 110; Einwirkung von Anilin auf T. 111; Erhitzungsprodukt des T.s 113.

— 10 IV —

$C_{10}H_9O_3NS$ Naphthionsäure, Acetylierung von Naphthionat (Th. Bucherer u. A. Uhlmann) 80, 219; Nitrierung des Acetylnaphthionats 221; Reduktion der Nitro-N. 222; Verseifung der Aminoacetyl-N. 225; Umkochung der Amino-N. S_2 mittels Bisulfit zur Aminonaphtolsulfonsäure s_2 226; Umkochung der Aminoacetyl-N. mittels Bisulfit zu Aminonaphtolsäure 229.

$C_{10}H_9O_4NS$ Aminonaphtolsulfonsäure (Th. Bucherer u. A. Uhlmann) 80, 213, 226, 229; Umkochung der A. mittels Bisulfit zu Dioxynaphtalinsulfonsäure 231; Amidierung der A. 232; Umkochung der 1,5,7-A. mittels Bisulfits 238; Farbstoff aus 1,5,8-A. u. Benzidin 240.

$C_{10}H_{10}O_3N_2S$ Naphtylhydrazinsulfonsäure, Darstellung der 1,4-N. (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 388; Verhalten von Bisulfit gegen 1,4-N. 389; Darstellung der 2,6-N. 396; Verhalten der 2,6-N. gegen Bisulfit 397; Einwirkung von Bisulfit auf 1,4- u. 2,6-N. in Gegenwart von Benzaldehyd 404.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_8O_3$ Oxynaphtoësäure, Kondensation von β-O. mit β-Naphtylhydrazin (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 412; mit α-Naphtylhydrazin 415.

$C_{11}H_{14}O_8$ Dicarboxylglutaconsäuretetramethylester, Darstellung der Natriumverbindung des D.s (M. Guthzeit, A. Weiss u. W. Schaefer) 80, 439; Kupfer-, Mercurichlorid- u. Mercuriacetatverbindung 441 u. ff.; Aci-D. 446; Polymerisationsprodukt des D.s 448.

— 11 III —

$C_{11}H_{11}ON_3$ Additionsprodukt von Diacetodinitril u. Carbanil (C. W. Hübner) 79, 66.

$C_{11}H_{11}N_3S$ Additionsprodukt von Phenylsenföl u. Diacetodinitril (C. W. Hübner) 79, 68.

$C_{11}H_{13}O_6N$ Imidodicarboxylglutaconsäureester (Schmelzpunkt 178°) aus Äthoxylcumalindicarbonsäureester (M. Guthzeit u. H. Eyssen) 80, 34, 39; Kontrollversuche über die Umlagerungsfähigkeit des 178°-Körpers in den isomeren α-Keto-α'-Oxydihydropyridin-Δ-3,5-$\beta\beta$-dicarbonsäureester 39; Amid des I.s 45; Einwirkung von Äthylamin auf I. 47, 51; Einwirkung von Anilin auf I. 48, 54; zur Prüfung des von Errera dargestellten Iso-I. 59.

$C_{11}H_{14}ON$ as-m-Xylylpropionamid, Darstellung u. Verseifung (L. Bornhäuser) 80, 186.

$C_{11}H_{15}ON$ Pseudocumylacetamid, Darst. u. Verseifung (G. Nass) 80, 185
Mesitylacetamid, Darst. u. Verseifung (G. Nass) 80, 18
Phenylisovalerylamid, Darstellung u. Verseifung (C. Willgerodt u. F. H. Merk) 80, 198.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{10}N_2$ Azobenzol, über die Triimide der m- u. p-A.e (Fr. Buchner) 80, 355; Triimid des Diamido-A.s 363; Azimid des p-Diamido-A.s 367; 4-Cyan-3-methoxy-1-A. (H. Finger u. E. Wilner) 79, 452; 4-Cyan-3-oxy-1-A. 452.

$C_{12}H_{12}N_2$ Hydrazobenzol, über Reaktionen des H.s mit aliphatischen Aldehyden u. Benzoylchlorid (B. Rassow u. O. Baumann) 80, 511.

$C_{12}H_{16}N_2$ Cyanbenzylisobutylamin, o-C. (O. Fischer u. H. Wolter) 80, 109.

$C_{12}H_{18}O_4$ Isaconitsäureester, Bimeres des I.s (M. Guthzeit, A. Weiss u. W. Schaefer) 80, 435; Entstehung von Glutaconsäure aus bis-I. 437.

$C_{12}H_{20}O_5$ Diäthyloxalessigsäurediäthylester, Herstellung des D. (B. Rassow u. R. Bauer) 80, 101; Phenylhydrazon des D.s 102.

— 12 III —

$C_{12}H_{10}ON_2$ Azoxybenzol, über die Triimide der m- u. p-A.e (Fr. Buchner) 80, 355; Azimid des m-Diamido-A. 366.

$C_{12}H_{11}ON$ β-Naphtylacetamid, Darstellung u. Verseifung (H. Terstegen) 80, 188.

$C_{12}H_{17}ON$ as-m-Xylyl-n-butyramid, Darstellung u. Verseifung (L. Bornhäuser) 80, 185; iso- u. m-Buttersäureamid 186, 187.

as-o-Cymylacetamid, Darstell. u. Verseifung (G. Raps) 80, 187; Darstellung u. Verseifung (L. Lang) 80, 184.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{12}$ Diphenylmethan, pp'-Diamido-mm'-dimethoxy-D. (H. Finger) 79, 495; Umwandlung in Trimethoxy-p-fuchsin 496.

— 13 II —

$C_{13}H_{10}O$ Benzophenon, Diacetyldiamidodimethoxy-B. (H. Finger) 79, 495; Diamidodimethoxy-B. 496.

$C_{13}H_{10}N_2$ Carbodiphenylimid, C. u. Phenol (M. Busch, G. Blume u. E. Pungs) 79, 521; C. u. Resorcin 524; C. u. p-Nitrophenol 526; C. u. Pikrinsäure 529; C. u. o-Aminophenol 534; C. u. Phenylhydroxylamin 535; C. u. Essigsäure 536; C. u. Phtalsäure 539; C. u. p-Aminobenzoesäure 539; C. u. m-Aminobenzoesäure 540; γ-C. 541, 543.

$C_{13}H_{12}O$ Benzhydrol, Diamidodimethoxy-B. (H. Finger) 79, 496.

$C_{13}H_{16}O_7$ Äthoxylcumalindicarbonsäureester, zur Konstitution der Imidprodukte aus Ä. mit Ammoniak u. Alkylaminen (M. Guthzeit u. H. Eyssen) 80, 34; Ammoniakprodukt $C_{11}H_{13}O_6N$ vom Schmelzp. 178° aus Ä. 39.

— 13 III —

$C_{13}N_{10}N_8N_2$ Benzolazosalicylsäure, über B. mit para-ständigem Carboxyl (H. Finger u. E. Wilner) 79, 451.

$C_{13}H_{11}ON$ Benzanilid, p-Phenylureido-B. (M. Busch, G. Blume u. E. Pungs) 79, 540; m-Phenylureido-B. 540.

$C_{13}H_{12}ON_2$ Diphenylharnstoff, o-Phenyliso-D. (M. Busch, G. Blume u. E. Pungs) 79, 521; p-Tolyliso-D. 522; α-Naphtyliso-D. 523; β-Naphtyliso-D. 523; m-Oxyphenyliso-D. 524; as-Trinitro-D. 533; as-Dinitro-D. 533.

$C_{13}H_{13}ON$ β-Naphtylpropionamid, Darstellung u. Verseifung (H. Terstegen) 80, 188.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}O_2$ Benzil, Kondensationsprodukt aus B. u. 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol (E. Mohr) 79, 43.

$C_{14}H_{10}O_9$ Tannin, über die Einwirkung von Zinkstaub auf T. (Leo F. Iljin) 80, 332.

$C_{14}H_{12}N_2$ Benzalazin, Einwirkung von Bisulfit auf B. (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 404.

$C_{14}H_{22}O_8$ Äthantetraconsäureester, Einwirkung von Chlor auf Ä. (M. Guthzeit, A. Weiss u. W. Schaefer) 80, 423.

— 14 III —

$C_{14}H_{11}ON$ Cyanbenzylanilin, o-, p- u. m-C. (O. Fischer u. H. Wolter) 80, 105 ff; Nitrosamine 106 u. ff.

$C_{14}H_{13}O_3N_3$ Anthranoylanthranilsäure, Darstellung von A. aus Isatosäureanhydrid u. Anthranilsäure (E. Mohr) 79, 320; Darstellung der A. durch Erwärmen einer aus Phtalimid, Natriumhypochlorit u. Natronlauge bereiteten Lösung (E. Mohr) 80, 21; Eigenschaften der A. 27; Salze der A. 30; Acetyl-A. 80, 535; Lacton der Acetyl-A. 537; Amid der Acetyl-A. 540; Imid der A. 542; Imid der Acetyl-A. 545.

$C_{14}H_{16}O_3N_2$ Dimethylphenylpyrazolon carbonsäureäthylester aus Dimethyloxalessigester (B. Rassow u. R. Bauer) 80, 100.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{12}$ Methylanthracen, über das β-M. aus Ditolylmethan bzw. Ditolyläthan (O. Fischer) 79, 555; Bibrom-M. 559.

$C_{15}H_{16}$ Ditolylmethan, über das β-Methylanthracen aus D. bzw. Ditolyläthan (O. Fischer) 79, 555; Darstellung des D. 557.

— 15 II —

$C_{15}H_{10}O_2$ Methylanthrachinon, β-M. (O. Fischer) 79, 560; Bibrom-M. 560; über in der Seitenkette halogensubstituierte M.e (M. H. Isler) 80, 287.

$C_{15}H_{22}O_8$ Dicarboxylglutaconsäureäthylester, über Cyklobutanderivate, als Polymerisationsprodukte des D.s (M. Guthzeit, A. Weiss u. W. Schaefer) 80, 393; Herstellung des D.s 411; Polymerisation des D.s durch wenig Piperidin 412; Isolierung von D. aus dem Cyklobutanester (Schmelzp. 103°) 420; Rückbildung von Natrium-D. aus dem Cyklobutanester (Schmelzp. 88°) 432; Piperidiniumsalz des D.s 432; Diäthylammoniumsalz des D.s 434; Mercuriverbindung des D. 445.

— 15 III —

$C_{15}H_{14}ON_2$ Ditolylharnstoff, a-Trinitrophenyl-a-b-diorthotolylharnstoff (M. Busch, G. Blume u. E. Pungs) 79, 531; para-Verbindung 532.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{17}N_3$ Cyanbenzyldimethyl-p-phenylendiamin, o-C. (O. Fischer u. u. H. Wolter) 80, 109; Mononitro-Derivat 110; p-C. 111; Nitrosamin 112.

$C_{16}H_{24}O_8$ Tetramethylentetracarbonsäureester, Tetrachlorprodukt des T.s (M. Guthzeit, A. Weiss u. W. Schaefer) 80, 424.

— 16 III —

$C_{16}H_{13}ON_3$ Additionsprodukt von Benzoacetodinitril u. Carbanil (C. W. Hübner) 79, 67.

$C_{16}H_{13}N_3S$ Additionsprodukt von Benzoacetodinitril u. Phenylsenföl (C. W. Hübner) 79, 68; Entschwefelung dieses Produkts 69; Nitrosoverb. dess. 69.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{14}O_6N_2S$ Naphtylbenzylidenhydrazonsulfonsäure, Darstellung der 1,4-N. (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 404; der 2,6-N. 405.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{16}ON_2$ Triphenylharnstoff, p-Nitro-Tr. (M. Busch, G. Blume u. E. Pungs) 79, 528; 2,4-Dinitro-Tr. 528; Trinitro-Tr. 530-

$C_{19}H_{16}N_2S$ Phenylisothiocarbanilid, Darstellung von Ph. (M. Busch, G. Blume u. E. Pungs) 79, 524.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{13}N$ 1,2'-Dinaphto-2,1'-Carbazol, Darstellung von 1,2'-D. (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 416.

$C_{20}H_{14}O_2$ Dinaphtol, Versuche über Einwirkung von Sulfiten auf D.e (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 417.

$C_{20}H_{15}N$ Dinaphtylamin, Reduktion von Benzol-azo-β,β-D. mit Natriumhydrosulfit (O. Fischer, A. Fritzen u. S. Eilles) 79, 567.

$C_{20}H_{21}N_3$ Leukanilin, Tribenzal-p-L. (O. Fischer, A. Fritzen u. S. Eilles) 79, 564; Tribenzyl-p-L. 564; Tri-o-Oxybenzal-L. 565; Tri-p-Anisal-p-L. 566; Tri-p-Dimethylaminobenzal-p-L. 566.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{16}ON_2$ Dinaphtylharnstoff, Einwirkung von Bisulfit auf D.e (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 406; Darstellung der 1,4-D.-disulfonsäure 406; Einw. von Bisulfit auf letztere 407; Disulfonsäure des D.s (Th. Bucherer u. A. Uhlmann) 80, 215; Nitrierung des Harnstoffs 217.

— 21 IV —

$C_{21}H_{18}O_2N_4S_2$ 1,1'-Dinaphtylcarbohydrazid-4,4'-disulfonsäure, Synthese der 1,1'-D. (Th. Bucherer u. M. Schmidt) 79, 408; Einwirkung von Bisulfit auf 1,1'-D. 409.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{18}N_4$ Triphenylmethylpyrazopyrazin, Darstell. von Tr. (E. Mohr) 79, 43.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{44}O_{16}$ Cyklobutan-1,1,3,3-tetracarbonsäure-2,4-dimalonoktoäthylester (Smp. 103°) (M. Guthzeit, A. Weiss u. W. Schaefer) 80, 412; Bildung von zwei Biglutaconsäuren aus C. 414; Entstehung von Glutaconsäure durch Verseifung des C. 418; Bildung von Malonanilid u. β-Anilinoäthylen-α-dicarbonsäureester aus C. 419; Penta- u. Hexachlorprodukt aus C. 422; Mono- u. Dibromprodukt des C.s 425, 426; Pentabromprodukt 427. —

Umwandlung des C.s in sein Isomeres (Schmelzp. 87° bis 88°) 429; Bildung einer dritten isomeren Cyklobutandicarbon-di-essigsäure durch Hydrolyse des letzteren 431; Rückbildung von Natrium-Dicarboxylglutaconsäureester aus dem isomeren C. 432.

— 30 III —

$C_{30}H_{27}O_3N_5$ Kondensationsprodukt aus Diazobenzolimid u. 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolon (A. Heiduschka u. O. Rothacker) 80, 290; Salze 292 u. ff.; Monomethylderivat 295; Dimethyl- u. Diacetylderivat 296; Mono- u. Dibenzoylderivat 297; Reduktion u. Oxydation 298, 299; Verhalten gegen Brom u. Chlor 301 u. 302.

Geschlossen am 4. DEC
GENERAL LIBRARY,
UNIV. OF MICH.
JAN 12 1910

1909. No. 24.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 80.

ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1909.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) complet. Jahrgang 24 M.*